nach Cl. Winkler 1.
stellung des Alumi-

ch T. Dahll 6.
desselben nach

Lecoq de Bois-

ilson 9.
elafontaine 10.

nkupfer nach

ren und Rei-
Untersuchung
Phosphors
iums nach

JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Gewerbestatistik

für das Jahr

1879.

Herausgegeben

von

Johannes Rudolf v. Wagner,

Doctor der Staatswissenschaften und der Philosophie, königl. bayer. Hofrath, ordentl. öffentl. Professor der chem. Technologie an der königl. Julius-Maximilians-Universität in Würzburg.

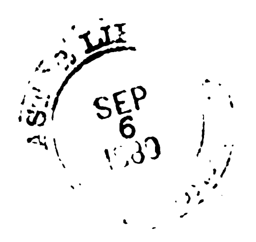
XXV. oder Neue Folge X. Jahrgang.

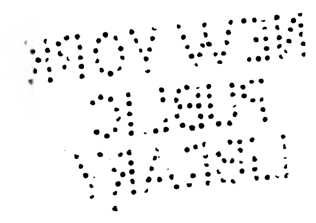
Mit 109 Holzschnitten.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1880.





Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

(Seite 1—267.)

Aluminium auf der Pariser Industrieausstellung von 1878 nach Cl. Winkler 1. Verwendung des Aluminiums nach Bamberg 4. Darstellung des Aluminiums nach Wilde 5.
Magnesium 6. Darstellung desselben nach Heskin 6.
Barium 6. Darstellung desselben 6.
Norwegium 6. Vorkommen und Eigenschaften desselben nach T. Dahll 6.
Decipium 7. Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften desselben nach **Delafontaine 7.**
Samarium 8. nach Lecoq de Boisbaudran 8.
Barcenium nach J. Mallet 8.
Gallium 9. Darstellung desselben nach E. Jungfleisch und Lecoq de Boisbaudran 9.
Scandium 9. Darstellung und Eigenschaften desselben nach Nilson 9.
Philippium 10. Darstellung und Eigenschaften desselben nach Delafontaine 10.
Mosandrium 10. nach Delafontaine 12. nach Marignac 12.
Mangan und Manganlegirungen 13. Manganmetall und Mangankupfer nach **F. Heussler 13. nach Busse 15.**
Eisen 15. A. ***Roheisen und*** *Nebenprodukte.* I. *Eisenerze, Probiren und Reinigen derselben, Roheisen- und Schlackenanalysen.* Chem. Untersuchung **des Eisens und seiner Erze** nach Ledebur 15. Bestimmung des Phosphors **nach Caldewell 15.** des Schwefels nach Ott 15. des Siliciums nach **Drown 15. nach Allen** 16. des Mangans nach Rössler 16. Analysen von **Eisenerzen nach Lill,** Lipp, Schneider und Priwoznik 17. von Eisen und **Stahl nach Lill, Schneider,** Lipp und Priwoznik 19. II. *Schmelzvorrichtungen (Hohöfnerei), Fabrikation und Eigenschaften des Roheisens.* Hohofenconstruktionen **nach** Hortmann 19. Hohofen mit Gasfeuerung nach **Bérard 20. Einwirkung** von Hohofengasen und Alkalien auf das Zustellungsmaterial der Hohöfen nach Limbor 20. Conservirung des Mauerwerkes von Hohöfen nach —r 32. Gasfang für Hohöfen nach Sattler 33. Einfluss geschlossener Gicht auf den Hohofenbetrieb nach —r 33. Apparat zur Einführung fester Substanzen mit dem Gebläsewind in den Hohofen **nach Alberts 34.** Art der Verbrennung im Hohofen nach Church 35. **Wirkung geschmolzener** Alkalicarbonate auf Roheisen nach Drown 39. **Darstellung und Verwendung** von hochsilicirtem Roheisen nach Pechin 41. **Siliciumeisen nach** Lawrence Smith 42. Krystallinische Substanz aus **Roheisen nach** Lawrence Smith 42. nach Berthelot 43. Mikrostruktur

des Spiegeleisens nach Martens 43. Flüssige Cyan- und Chlorverbindungen im Hohofen nach v. Kerpely 44. III. *Entphosphorung des Eisens* (resp. der Erze). Entphosphorung der Eisenerze nach Stead 44. des Eisens nach K. List 45 (α. Entphosphorn der Erze. β. a) des Eisens vor dem Frischprocess 48. b) im Puddelofen oder im Bessemerconverter 48. nach L. Bell 55. nach Krupp 56. nach Thomas und Gilchrist 58). nach P. Trasenter 60. Thomas-Gilchrist-Process zur Entphosphorung des Bessemerroheisens 60. nach v. Ehrenwerth 65. Entphosphorn des Roheisens nach A. Krupp 65. nach Berchelmann 67. nach Grüner 68. *Literatur:* 1) Pourcel, La Dephosphorisation au convertisseur Bessemer 71. IV. *Eisengiesserei, Veredelung der Oberfläche von Eisengegenständen, Verwerthung der Hohofenschlacke.* Schmelzen des Eisens im Kupolofen nach F. Fischer 71. Physikal. und chem. Veränderungen im Spiegeleisen während des Schmelzens im Kupolofen nach E. v. Köppen 76. Fabrikation von Giessereiroheisen nach —r 84. Herstellung von Hartgusswalzen 84. Schutz des Eisens gegen das Rosten nach J. Treumann 85 (I. Rosten des Eisens 86. II. Schutzmethoden 87. III. Schutzüberzüge 89). nach Bower 96. Email für Eisenwaaren nach Quinby und Whiting 97. Ofen zum Einbrennen des Emails nach Leroux 98. Emaillirte Kochgeschirre nach Thiel 98. Verbleien von Eisen- und Kupferblechen nach Thorn 98. Zubereiten von Schlackenwolle nach Elbers 99. nach Hoppenstedt 100. nach Ebermayer 100. Eisenbahnschwellen aus Schlacke 101.

B. *Stabeisenerzeugung.* Schmiedbares Eisen in Paris 1878 nach H. Wedding 101. Puddelofen nach Lemut 107. nach Gidlow 108. nach Casson-Dormoy 108. Rotirender Puddelofen nach Schneider 108. Gaspuddelöfen 108. Schweissofen mit Vorwärmer nach Weber 108. Chenot's Eisendarstellung aus Bilbaoerzen nach Ballais 108. Direkte Darstellung von Eisen nach du Puy 110. nach Smyth 111. Eisenerzreduktion in Blechbüchsen nach Justice 111. Feinkorneisen nach Vanderheyn 111. Widerstandsfähigkeit von Eisenstücken nach Seguin 112. Verwandtschaftsverhältnisse des Eisens zu Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor nach Ad. Schmidt 112. Blechglühofen mit Gasfeuerung nach Meiser und Escherich 113. Drahtglühofen nach Meiser und Escherich 115.

C. *Stahlerzeugung.* Unterscheidungsmerkmale des Stahl nach A. v. Kerpely 116. Klassifikation von Eisen und Stahl nach Martens 117. Kohlenstoffgehalt der Stahlsorten nach Seebohm und Dieckstahl 118. Vereinigter Flammen- und Bessemerofen nach Fr. Krupp 118. Verwendbarkeit der Pyrite zur Stahlerzeugung nach Simonin 119. Bessemerprocess zur Verhüttung der Pyrite nach Hollway 119. Fabrikeinrichtung und Gussstahlfabrikation nach Bessemer's Methode nach Frank 119. Abänderung der Form der Bessemerbirne nach Fr. Schmidt 119. Vorrichtung zum Stampfen von Birnenböden nach Rühle v. Lilienstern 119. Verbesserung des Bessemerprocesses nach E. Pettitt 120. Verwendung von Stahlabfällen für den Bessemerprocess nach S. Kern 120. Studien über den Bessemerprocess nach Fr. C. G. Müller 121. nach Hupfeld 129. In Eisen und Stahl eingeschlossene Gase nach Fr. C. G. Müller 130. Zusammensetzung der Bessemergase nach Ad. Tamm 132. Vorgänge bei der Erzeugung von Cementstahl nach Mannesmann 134. Phosphorstahl nach Holley 135. Chrom-Tiegelstahl nach S. Kern 135. Chromstahl nach Boussingault 137. Phosphor- und Mangangehalt des Stahls nach S. Kern 137. Vertheilung des Kohlenstoffs und Mangans in Tiegelgussstahlplatten 137. Priorität der Erfindung des Siemens-Martin-Processes 138. Eine dritte Form von Kohlenstoff im Stahl nach Debrunner 138. Zusammenhang der Zusammensetzung mit den physikal. Eigenschaften des Stahls nach Dehayes 139. Thermoelektrische Stellung und elektrisches Leitungsvermögen des Stahls in ihrer Abhängigkeit von der Härtung nach C. Barus 140. Apparat zur Untersuchung der Härtegrade des Stahls nach v. Waltenhofen 140. Schmied-

barer Eisenguss und Stahl-Façonguss nach C. Caspar 141. *Preisausschreiben*, Bessemerstahl betr. 144.

D. *Statistik der Eisenproduktion* in Deutschland 144. in England 144. in Frankreich 145. in Belgien 146. in Russland 146. Produktion an Bessemerstahl 146.

Silber 146. Vorkommen und Behandlung der Silbererze in den Weststaaten der Union nach Koch 146. Hydrometallurgische Silbergewinnung in den Staaten der Union nach Koch 148. Neue Construktion des Stetefeldtofens 155. Silbergewinnung nach Drouin 159. Silberextraktion aus Kupferniederschlägen nach Phillips 159. Rozan's Process der Entsilberung des Bleies nach Cookson 160. Extraktion von Silber (und Gold) aus Pyriten nach Dixon 160. Silberhüttenwerke in Colorado nach Rolland 160. Silberverlust beim Abtreiben von Werkblei nach Ohl 160. Spratzen des Silbers nach Flügger 161. Reduktion des Chlorsilbers auf elektrolytischem Wege nach E. Priwoznik 161. nach Heurteau 166. Silbertitrirung im Bleiglanze nach der Methode von Volhard nach Balling 166. Volhard's Silberprobe nach J. Herz 166. Herstellung von Silberschwamm nach R. Böttger 167.

Gold 167. Goldscheidung zu Lautenthaler Hütte nach B. Rösing 167. Goldscheidung mit Anwendung von Zink nach v. Jüptner 172. Schmelzpunkte von Goldsilber- und Goldplatinlegirungen nach Erhard und Schertel 172. Gold- und Silberproduktion nach Feer-Herzog 173. in den Vereinigten Staaten nach Linderman 174.

Kupfer 174. Hydrometallurgische Kupfergewinnung nach Fr. Bode 174. nach H. Doetzsch 174. nach Gurlt 175. Herstellung von Kupfer (und anderen Metallen) auf elektrolytischem Wege nach André 176. Untersuchung der Kupfererze aus Aroa (Venezuela) nach Schottky 176. Kupferwerke im Kaukasus nach Schnabel 176. Hollway's Process für Schwefelmetalle nach Fr. Bode 176. Raffiniren von Kupfer nach Hesse 177. nach Wilkes 183. Verwendung des Kupfers bei der Kupferraffination nach C. Rössler 178. Reinigen des Schwarzkupfers nach Elkington 183. Schweissen des Kupfers 183. Kupferanalysen 184. *Preisausschreiben* 184.

Kupfer- und andere Legirungen 184. Phosphorbronze nach de Ruolz und de Fontenay 184. Phosphorzinn und Phosphorkupfer von der Verwaltung der Graupener Zinnwerke 187 und 189. Phosphormetalle nach O. Emmerling 189. Glockenspeise nach H. Fresenius 189. Bronze der französischen Fahnenstangen 189. Gold- und silberähnliche Legirungen nach Meiffren 190. Alte Bronze und deren Patina nach J. Schuler 190. Alte peruanische Bronzen nach A. Terreil 191. Beste Zusammensetzung von Bronzen 191. Kupfermangan nach Raht 192. Lametta nach Skalweit 192. Unechte Silber- und Golddrähte nach Helouis 192. Legirungen zum Ausfüllen der Zahnhöhlungen nach R. Bender 193. Herstellung von Rauschgold nach H. Gebhardt 193. Beiträge zur Kenntniss der Legirungen nach W. Roberts 194. Legirungen von Blei und Antimon nach de Jussieu 195. Decorirte Metallflächen nach R. Falk 195. Moirirtes Blech nach Montataine 195. Erhitzen von Löthkolben nach Paquelin 195. Einwirkung des Essigs auf Zinn-Blei-Legirungen nach R. Weber 196. *Literatur:* 1) A. Krupp, Die Legirungen 208.

Galvanotechnik 208. Verkobalten nach Gaiffe 208. Vernickeln nach Weston 208. Ozokeritpräparat zu Matrizen für die Galvanoplastik 209. *Literatur:* 1) G. Seelhorst, Katechismus der Galvanoplastik 209.

Nickel 209. Vorkommen und Ausbeuteverhältnisse der Nickelfundstätten Europas nach R. Flechner 209. Verhüttung geschwefelter Nickelerze nach G. Ph. Schweder 214. (Rösten der Erze 219. Rösten des Rohsteins 221. Concentrationsschmelzen 221. Verblasen des Concentrationssteines 226. Raffinationsschmelzen 227. Rösten des Raffinationssteines 229. Reduktion der Oxyde 230.) Nickelöfen für Gasfeuerung auf schwedischen Hütten nach R. Flechner 232. (a. Raffinirherd für Nickelspeise 233. b. Röstöfen mit

Gasfeuerung 235.) Darstellung von Nickel nach Laroche und Prat 235. Metallurgie des Nickels nach Allen 236. nach Dixon 237. Herstellung von walzbarem Nickel und Kobalt nach Th. Fleitmann 237. Fabrikation des Argentans nach H. Fischer 239. Nickelproduktion im Allgemeinen nach R. Flechner 239. in Schweden und Norwegen nach 239. in Preussen 239. Einfuhr von Nickelerzen aus Neu-Caledonien 239.
Zink 239. Neues Gasfeuerungssystem für Zinköfen nach O. Loiseau 239. Zinkofen nach Binon und Grandfils 243. Zinkgewinnung aus Zinkblende nach Landsberg 244. Belgischer Zinkdestillirofen nach Hauzeur 246. Verbesserungen in der Zinkfabrikation nach Kossmann 247. Vorlage mit Condensator für Zinkdestilliröfen nach Kleemann 247. Zinkindustrie in Cornwallis nach Borgnet 248. Analysen von Zinkstaub nach R. Fresenius 248. Zinkproduktion in Deutschland 248. *Literatur:* 248.
Kadmium 249. Produktion in Preussen 249.
Zinn 249. Graue Modifikation des Zinns nach Schertel 249. Gewinnung des Zinns aus Weissblechabfällen nach Walbridge 249.
Blei 249. Bleihütten der Vereinigten Staaten nach Koch 249. Entsilbern und Raffiniren von Werkblei durch Elektrolyse nach Keith 252. Bleianalysen 254.
Chrom 254. Darstellung desselben nach Moissan 255.
Antimon 255. Metallurgie desselben nach Hering 255.
Arsen 261. Herstellung von rothem und gelbem Arsen nach G. Plesch 261. Produktion an Arsenikalien im Deutschen Reiche 261.
Platin und Platinmetalle 262. Darstellung von reinem Platin nach G. Matthey 262. Platin-Iridium nach Deville und Mascart 262. Platinprobe nach Perry 263. Vorkommen von Platin in den Vereinigten Staaten nach Luthby 263. Neues Platinmetall, Uralium nach Girard 263.
Quecksilber 263. Vorkommen und Metallurgie desselben in Californien nach Rolland 263. Vorgänge bei der Quecksilbergewinnung durch Röstung von Zinnober nach v. Patera 263. Reinigung des Quecksilbers nach Brühl 264. nach L. Meyer 264. nach Pfaundler 264. Bildung von Chromamalgam nach Moissan 265. Amalgam der Alkalimetalle nach Berthelot 265.
Metallurgische Literatur: 1) Br. Kerl, Grundriss der allgemeinen Hüttenkunde 265; 2) A. Ledebur, Verarbeitung der Metalle auf mechanischem Wege 265; 3) Chr. Mosler, Kupferbergbau am Oberen See 265; 4) William Siemens, Stahlfabrikation 266; 5) A. Ledebur, Oefen für metallurg. Zwecke 266; 6) A. M. Balling, Probirkunde 266; 7) Fr. Kupelwieser, Hüttenwesen mit besonderer Berücksichtigung des Eisenhüttenwesens 266; 8) P. Duteil, Métallurgie du fer 267; 9) Gillot et Lockert, Manual du fondeur 267; 10) Rolland, Métallurgie du mercure en Californie 267; 11) Rolland, Gisements de mercure en Californie 267.

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Seite 268—352.)

Schwefel 268. Schwefelgewinnung und Verarbeitung der Gasreinigungsmasse nach G. Th. Gerlach 268. Schwefel aus Pyrit nach Leckie 270. nach Hollway 270. aus den Sulfaten nach Ad. Clemm 271. Ablagerungen von Schwefel in Oberschlesien nach Althans 271. Schwefelbergbau in Californien nach Mattison 271. Flugstaub vom Rösten der Pyrite 271. Analysen von Kiesen aus der Provinz Bergamo nach Priwoznik, Lipp und Schneider 272. Schwefelextraktion mittelst Schwefelkohlenstoff nach Mrowec 272. Verarbeitung der Pyritabbrände zu Duisburg 273. Schwefel-

regeneration nach M. v. Schaffner und W. Helbig 273. Studium der Vorgänge dabei nach Stingl und Morawski 274. Produktion an Schwefel in Preussen 284.

Schwefelsäurefabrikation 284. Verfahren zur Herstellung und Anwendung wirksamer Contaktsubstanzen nach Cl. Winkler 284. Apparat zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid nach Stevens Squire 285. Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach J. Wolters 286. von Schwefelsäuremonohydrat nach R. Messel und Majers 287. Injektion von zerstäubter Salpetersäure in die Schwefelsäurekammern nach M. Liebig 287. Neuerungen in der Fabrikation von Schwefelsäure nach Blinkhorn 287. Untersuchungen über salpetrige Säure und Untersalpetersäure nach G. Lunge 288. Salpetersäureverluste bei der Schwefelsäurefabrikation nach Hurter 290 und 293. nach Mactear 291. nach G. Lunge 293. nach Davis 293. nach Jackson 293. nach J. Cox 293. Tabellen zur Reduktion eines Gasvolumens auf Normaltemperatur und Barometerstand nach G. Lunge 294. Verwerthung der Abfallschwefelsäure nach Lavender, Richards und Williams 294. Produktionspreis der Schwefelsäure nach Fr. Curtius 294. nach G. Lunge 294. Gase aus dem Fabrikschornstein nach F. Kuhlmann und A. Girard 295. Condensation der sauren Dämpfe nach Kuhlmann 295. Transport von Schwefelsäure etc. nach Kuhlmann 295. Beschädigung der Vegetation durch saure Gase nach R. Hasenclever 295. Pentathionsäure nach Spring 295. nach E. Pfeiffer 296. nach Stingl und Morawski 296. *Literatur:* 1) G. Lunge, Handbuch der Soda-Industrie (I. Band) 296; 2) A. G. Lock und C. G. Lock, A Practical Treatise of the Manufacture of Sulphuric Acid 297; 3) W. G. Strype, Improvements in Sulphuric Acid Manufacture 297; 4) Faure et Kessler, Les appareils à couvette pour la concentration de l'acide sulfurique 297; 5) Fr. Kuhlmann, Condensation des vapeurs acides et expériences sur le tirage des cheminées 297; 6) R. Hasenclever, Ueber die Beschädigung der Vegetation durch saure Gase 297.

Schwefelkohlenstoff 297. Fabrikation desselben nach Hérubel 297. Prüfung des Schwefelkohlenstoffs auf freien Schwefel nach Obach 297. Prüfung der Sulfocarbonate nach Bérard 298. Schädliche Wirkungen des Schwefelkohlenstoffdampfes nach Poincaré 298. Vertilgen der Motten mit Schwefelkohlenstoff nach Kirschbaum 298.

Sodafabrikation 298. *α) Ammoniaksoda.* Verfahren und Apparat zur Gewinnung derselben nach H. Unger 298. Ammoniaksodaprocess combinirt mit der Leuchtgasfabrikation nach Wallace und Claus 302. Ammoniaksodadarstellung nach Jossinet 303. nach G. Lunge 304. nach Th. Schmidt 304. nach Ad. Frank 304.

β) Leblancsoda (incl. *Sulfatbereitung*). Sulfatfabrikation nach G. Lunge 305. (Sulfatofen von Jones und Walsh 305. von Cammack und Walter 306. Pumpe von Schlotter 307. von Hazlehurst 307. Hargreaves' Verfahren der direkten Darstellung von Sulfat 308.) nach A. Blügel 309. Einfachgewässertes schwefelsaures Natron und zweifach-gewässertes kohlensaures Natron nach J. Thomsen 309. Verbesserungen im Leblancprocess nach G. Lunge 309. (Zerstörung der Cyanverbindungen nach Pechiney 309. nach Weldon 310 und 311. nach Mactear 311 und 316. nach Gaskell, Deacon und Comp. 316. nach Pauli 317. nach Brunner 318. nach Allhusen 318. Maskirung der gelblichen Färbung der Soda nach Glover 318.) Bestimmung des Cyans in den Sodalaugen nach Hurter 319. nach G. Lunge 320. Fabrikation von Soda nach Stirling Newall 320. Verwerthung der Sodarückstände nach J. Mactear 320. Allgemeines über den Leblancprocess nach G. Lunge 320. Grade im englischen Sodahandel nach G. Lunge 321.

γ) Nach anderen Processen dargestellte Soda (incl. Aetznatron und natürl. Soda). Schwefelnatriumkohlensäureverfahren nach W. Weldon 322. Neue Sodabereitung nach E. Siermann 322. nach K. Lieber 323. nach de la Souchère

324. nach Bazin 324. Rolle des Kohlenstoffs bei der Reduktion des Natriumsulfates nach Mactear 324. Aetznatron nach Parnell 324. Vorkommen von Soda in den Grubenwässern Westfalens nach F. Muck 325.

δ) *Wirthschaftliches über Sodafabrikation* nach R. Hoffmann 325. Sodaproduktion Grossbritanniens nach Mactear 325.

Chlor, Chlorkalk und Salzsäure 325. Einwirkung von Chlorgas auf Barythydrat nach Konigel-Weisberg 325. Zusammensetzung eines Chlorkalkes nach Whewell 326. Einwirkung von Salmiak auf Chlorkalk nach Sulzer 326. Analysen von Weldonschlamm und analoge Verbindungen des Mangandioxydes nach J. Post 326. Künstlicher Braunstein nach Gorgeu 329. Condensation der Salzsäure nach G. Lunge 329. Abscheidung von Dämpfen und Gasen nach Schlösing 329. nach Lunge 331.

Jod- und Bromfabrikation 331. Bestimmung des Jods in der Asche der Seepflanzen nach O. Schott 331. Jodgehalt einer Laminariaasche nach Bones 332. Gewinnung von Brom und Jod aus Kelp nach Galloway 332. nach Dubreuil 333. Bromfabrikation in den Vereinigten Staaten nach Wellcome 334. Fabrikation von Jodkalium nach E. Schering 334. Erstarrungspunkt des Broms nach Philipp 337. Südamerikanische Jodproduktion nach G. Langbein 337. Jodindustrie in Frankreich nach C. Deite 337. *Literatur*: 1) Pellieux, L'industrie française de l'Iode 338; 2) Produits chimiques extraits des Soudes de Varech 338.

Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate 338. Darstellung des Phosphors nach Readman 338. Gefahren des Aufbewahrens einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff nach Procter 338. Darstellung von Kalium- und Natriumphosphat (unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel) nach Ad. Clemm 338. Thomas-Gilchrist's Verfahren des Entphosphorns des Roheisens zur Erzeugung von Phosphaten 339. Behandlung phosphorhaltiger Mineralien mit schwefliger Säure nach Th. Pilter 339. Aufschliessen von Phosphaten mit Schwefelsäure nach Behne 340. Darstellung von phosphorsaurem Kalk und Natriumphosphat nach Lauenstein 340. Beseitigung des Calciumcarbonates aus Phosphorit nach de la Roche 341. Düngerphosphate nach K. Walter 342.

Salpetersäure und Stickoxydul 345. Stickoxydul und Stickoxydulwasser nach Cl. Winkler 345. Darstellung von Stickoxydulgas nach Steinbrück 351.

Sauerstoff 351. Darstellung desselben nach Giroud d'Argout 351.

Wasserstoffgas 351. Darstellung mittelst Ferromangan nach Kollmann 351.

Bor und Borsäure 351. Darstellung von Borsäure aus Stassfurtit nach Filsinger 351. Bildung der Borsäure nach E. Becchi 352.

III. Gruppe.

Chemische Präparate.

α) *Anorganische Präparate.*

(Seite 353—492.)

Ammoniak und Ammoniaksalze 353. Darstellung derselben nach Barrow 353. nach Brown 354. nach Davis 354. nach Graham 354. nach Hills 354. nach Spence und Illingworth 354. Schwefelsaures Ammoniak aus dem Stickstoff der Moore nach Grouven 355. Ammoniak aus Stickstoff der Luft nach Rickmann 356. Ammoniak aus Melassenschlempe und Wollwaschwässern nach Legrand und Dubernard 357. Ammoniak aus den Gichtgasen der Hohöfen nach Swindells und Lancaster 357. als Nebenprodukt der Kokerei nach Ad. Frank 357. Darstellung von Salmiak nach Gentles 357. Zusammensetzung des kohlensauren Ammoniaks nach Vogler 358. Zu-

sammensetzung des salpetersauren Ammoniaks nach Pickering 358. Neue Verbindungen des Ammoniaks mit der Salzsäure nach Troost 358.

Kalisalze (mit Ausschluss des Salpeters) 360. Fabrikation von Potasche nach Leblanc's Verfahren nach A. Bügel 360. Darstellung von reinem Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd nach Emil Meyer 366. Kohlensaure Alkalien mittelst Trimethylamin nach la Croix 367. Aetzkali mittelst Oxalsäure nach Knab 368. Potasche aus Schweisswolle nach O. Braun 368. Mineralpotasche aus Buckau nach Alberti und Hempel 368. Einfuhr an Potasche in Deutschland nach H. Grüneberg 369. Verarbeitung verschiedener Kalisalze zu Chlorkalium nach M. Winkler 369. Bericht über die Stassfurter Industrie nach B. Bernhardi 373. Darstellung von Kaliumsulfat nach R. Grüneberg 374. von Schoenit aus dem Carnallit nach H. Grüneberg 374. Entfernung des Chlormagnesiums aus dem Kainit nach Dupré und Hake 374. Schwefelsaure Kali-Magnesia nach Ferber 375. Gase aus dem Carnallit nach Precht 375. Tonnen-Lauge-Apparat nach H. Kelb 376. Abdampfen nach F. Köppen 376. Reduktion des Kaliumchlorates nach Tommasi 377.

Kochsalz und Salinenwesen 377. Apparate zur Fabrikation von Kochsalz nach Ashlin und Asbridge 377. Bereitung des Speisesalzes nach Mège-Mouriès 378. Buttersalz nach Petersen 378. Salzlager bei Aschersleben 378. Siedepfanne nach Behne 378. nach Schröcker 379. Salzproduktion im deutschen Zollgebiete 379. *Literatur:* 1) Cech, Die Kochsalzgewinnung in den russischen Steppen 380.

Salpeter 380. Südamerikanischer Salpeter nach G. Langbein 380. Salpeterausfuhr aus Südamerika 387. Nitrifikation im Boden nach Warington 387. Darstellung von Kaliumnitrit nach Müller und Pauly 388.

Explosive Substanzen 390. Pyroxylin nach Eder 390. Chemische Stabilität von Explosivstoffen nach Fil. Hess 398. Apparat zur Darstellung von Nitroglycerin nach Engels 406. nach C. Kurtz 408. Dynamit nach Niederstadt 410. Einfluss der Art des Kieselguhrs auf die Wirksamkeit des Dynamits nach Hess und Schwab 412. Analysen von Dynamit- und Nitroglycerinproben der Rheinischen Dynamitfabrik in Opladen nach M. Freitag 414. Prüfung der Leistungsfähigkeit des Dynamits nach Drerup 416. Versuche mit Brisanzmessern in Oesterreich nach Fil. Hess 417. Lignose nach v. Trützschler-Falkenstein 417. Paleïn nach Elisée Cotte 418. nach Lanfrey 418. Rohmaterial für Schiessbaumwolle nach Nobel & Co. 419. Pyroxylin aus Hydrocellulose nach Girard 419. Explosive Eigenschaften eines Gemenges von Schiessbaumwolle und Ammonnitrat nach H. Deville 419. Verbrennung von Schiessbaumwolle in geschlossenen Gefässen nach Sarrau und Veille 419. Celloïdin und Nitrocellulose nach Schering 420. Kohle von reiner Cellulose nach Berthelot 421. Neue Explosivstoffe nach Fowler 420. nach Judson 420. nach O. H. 421. Verbrennung des Pulvers nach Nobel und Abel 422. Sprengpulver nach Langbein 422. nach Abel 422. Anwendung des Camphers zu Sprengstoffen nach der Hamburger Dynamitaktiengesellschaft 422. Nitromannit nach Sokoloff 423. Plastischer Explosivstoff nach Huntley und Kessel 423. Lithofracteur und Brainspulver nach N. Engels 423. Produktion an Dynamit nach Abel 424. Gebrannter Kalk für Sprengzwecke nach Hughes 424. Löschmittel bei Schornsteinbränden mit Schwefelkohlenstoff 424. nach Quequet 424. mit schwefliger Säure nach Heeren 424. nach Johnstone 425. Sicherheitszünder nach Münch 425. *Literatur:* 1) M. Hélène, La Poudre à canon 426.

Ultramarin 426. Ermittelung der Constitution desselben nach R. Hoffmann 426. nach R. Rickmann 438 (α. Ultramarinweiss 439. β. Ultramarinblau 442). Kieselarmes blaues Ultramarin nach Arthur Lehmann 448. Fortsetzung der Arbeiten über Ultramarin nach Fr. Knapp 453. nach T. Morel 459 (α. natürliches Ultramarin 459. β. künstliches Ultramarin 459). Rothes und gelbes Ultramarin nach E. W. Büchner 463. Bildung organischer Ultramarine nach de Forcrand 464. nach Rinne 465. nach Büchner 465.

Kaliumultramarin nach K. Heumann 465. Silberultramarin nach Heumann 466. Stand der deutschen Ultramarinfabrikation nach Reinh. Hoffmann 466. Verwendung von Ammoniaksoda in der Ultramarinfabrikation nach O. Ilgen 466. nach Fürstenau 467. Temperaturen in den Ultramarin-(Muffel-) Oefen nach Büchner 468. Verzuckertes Ultramarin nach Fürstenau 469. Erfindung des Ultramarins nach Büchner 470. Abfassung von Dienstverträgen in der Ultramarinfabrikation 470.

Blutlaugensalz und Berlinerblau 471. Darstellung von Rhodan- und Ferrocyanverbindungen nach J. Tscherniak und Günzburg 471. Herstellung von Cyaniden nach Weldon 473. Cyanverbindungen (Berlinerblau) aus Rückständen der Gasbereitung nach Wilson 472. Cyanverbindungen aus dem ameisensauren Ammoniak nach G. Krämer 473.

Aluminiumpräparate 473. Bauxit in Irland nach Blackwell 473. Erkennung freier Schwefelsäure im Aluminiumsulfat nach Ed. Donath 473. Darstellung von Aluminiumsulfat nach Laur 473. Eisenfreier Alaun nach Gaudin und Fonquerque 474. Chloraluminium nach G. und Fr. Löwig 474. Darstellung von Thonerde (und kohlensauren Alkalien) nach Behnke 476. Eisenfreie Thonerde nach Condy und Rosenthal 476. Verhalten alkalischer Thonerdelösungen gegen Schwefelwasserstoff nach Lösekann 477. Verbindungen der Thonerde mit Kohlensäure nach Urbain und Renoul 477. Löslichkeit von Thonerdehydrat in Ammoniak nach F. Cross 477. Aluminiumsulfat als Desinfektionsmittel nach Tedesco 477. Thüringer Erdfarbenindustrie nach M. 478.

Eisenpräparate 481. Herstellung von Pigmenten durch Calciniren von Eisensulfat nach Leech und Neal 481.

Barium- und Strontiumpräparate 482. Präparirung von schwefelsaurem Baryt *(Blanc fixe)* nach Meissner 482. nach Scheiding 483. Fabrikation der Barytfarben 483. Herstellung von Strontiumcarbonat nach H. Grüneberg 483. nach Schaffner und Helbig 483. Verwendung des Chlorcalciums nach O. Gluge 484.

Bleipräparate 484. Darstellung von Bleiweiss nach Martin 484. Bleitetrachlorid nach W. Fischer 484.

Chrompräparate 485. Chromoxyd als feuerfestes Material nach Audouin 485. nach C. Bischof 485. Darstellung von Chromoxyd nach Smith 486. Erkennung der Chromate und der freien Chromsäure nach Donath 486. Grüner Farbstoff aus Bariumchromat nach Douglas 487. Darstellung von krystallisirtem chromsaurem Barium nach Bourgeois 487. Regenerirung des Chromalauns nach Upmann 488. nach Rich. Meyer 488. nach Filsinger 488. Reduktionswirkungen des Chromchlorürs nach Dupuy 489.

Zinkpräparate 489. Darstellung von Zinkweiss nach W. Strecker 489. nach de Bouyon 489. nach Parnell 489. Calciniren von Schwefelzink im Kohlensäurestrome nach Meissner 490. Gemisch von Blanc fixe und Zinkweiss nach Claus 490. nach Meissner 490. Reinigen von Chlorzink und Zinksulfat nach Lyte 491.

Kupferpräparate 491. Kupferchlorür nach M. Rosenfeld 491.

Quecksilberpräparate 492. Quecksilberjodid nach Köhler 492.

β) *Organische Präparate.*

(Seite 493—522.)

Alkoholpräparate 493. Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol nach R. Schmitt und Goldberg 493. Darstellung des Ameisensäuremethyläthers und des reinen Methylalkohols nach Bardy und Bordet 493. Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Holzgeiste nach Bardy und Bordet 495. Trimethylamin nach Duvillier und Buisine 496. nach Vincent 497. Nitrile in den Produkten der trocknen Destillation der Rübenschlempe nach

Vincent 497. Vincent's Methode der Darstellung von Chlormethyl nach Roscoe 498. Tarifverhältnisse der Alkoholpräparate nach Gericke 498.
Benzoësäure aus Benzotrichlorid nach A. v. Rad 498. nach Jensen 501.
Weinsäure 502. Fabrikation derselben nach Fr. Dietrich 502. nach Ficinus 504. nach H. Goldenberg 504. Bestimmung der Weinsäure in der Weinhefe und in geringhaltigen Weinsteinen nach Grosjean 505. nach Dotto-Scribani 505.
Andere organische Säuren 506. Salicylsäure nach J. Bang 506. Nachweis derselben nach Cazeneuve 506. Anwendung der Salicylsäure in der Rübenzuckerfabrikation 507. Zersetzung des ameisensauren Ammoniaks bei höherer Temperatur nach Andreasch 507. Gährungsbuttersäure nach Pribram 507. Quelle der Hippursäure im Harne der Pflanzenfresser nach O. Loew 508. Anwendung der Oxalsäure nach Knab 508. Darstellung von Phtalsäure nach Herrau und Morel 509.
Organische Präparate von geringerer Wichtigkeit 509. Mannit als Nebenprodukt der Milchsäuredarstellung nach Dragendorff 509. Darstellung von Theobromin nach Dragendorff 509. Aveneïn nach Serullas 510. Nicotin im indischen Hanf nach de Montgolfier 510. Patchoulikampher nach de Montgolfier 510. Bittermandelöl nach Fileti 510.
Seife 510. nach George 510. nach Mackey und Sellers 510. nach Banks-Cooper und Smith 510. Schwimmende Seife nach Hilgers 511. Waschmittel nach Skalweit 511. Analyse der Seife nach J. Löwe 512.
Literatur: 1) Die chemische Industrie 517; 2) Jahresberichte der Fabrikeninspektoren 518; 3) Bericht über die wissenschaftlichen Apparate in London 1876 518; 4) Bolley-Stahlschmidt's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen 519; 5) H. Blümner, Technologie und Terminologie der Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern 520; 6) J. Post, Grundriss der chemischen Technologie 520; 7) Erdmann-König, Grundriss der allgemeinen Waarenkunde 520; 8) Der Zolltarif für Chemikalien 521; 9) Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe 521; 10) Les progrès de l'industrie chimique à l'exposition universelle de Paris en 1878 par F. Reverdin et E. Nölting; 11) G. Engel, Rapport sur les produits chimiques à l'exposition de Paris en 1878; 12) Wershoven, Technical Vocabulary English and German 521; 13) Fr. Böckmann, Die explosiven Stoffe 521.

IV. Gruppe.

Glasfabrikation, Keramik, Cement und Gyps.

A. *Glasfabrikation.*

(Seite 523—580.)

Ofen von Boëtius 523. Regenerativfeuerung von Pütsch 523. Glasschmelzofen nach Rickmann 523. Verbesserungen im Glaskühlen nach Albert und Weyer 524. Kühlofen nach Gottheil 524. nach Hirsch 524. Schnellkühlverfahren nach Fr. Siemens 525. Zusammensetzung der Gläser und Widerstandsfähigkeit derselben gegen atmosphärische Einflüsse nach Rudolf Weber 530. Zersetzbarkeit verschiedener Flaschenglassorten nach Benrath 542. Analysen von böhmischen Verbrennungsröhren nach Konigel-Weisberg 542. Optische Gläser nach Alt 542. Milchglas nach Kempner 542. Schneiden und Abschleifen von Lampencylindern nach Fahdt 542. Verwendung des Schwerspathes in der Glasfabrikation nach Ed. Donath 543. Grifffläche der Mühlsteine aus Glas nach Meissner 544. Eisenbahnschwellen aus Glas nach Bucknall 544. Dochte aus Glasfäden nach Vonbriel und

Beck 544. Weinfässer aus Glas 544. Anwendungsarten des Wasserglases nach F. Fischer 545. Aventurin und Vermeil nach Monet 545. Verwendung der Schiesswolle zur Glasversilberung nach R. Böttger 545. Glasvergoldung 545. Decorirung von Glas (und Porcellan) nach W. Grünne 545. Spiegel auf elektrischem Wege nach Wright 547.

Hartglas. Ofen zum Härten des Glases nach de la Bastie 556. Verbesserungen beim Härten des Glases nach Mason 557. Theorie und Praxis der Härtung des Glases nach O. Schott 558. Glashärtung nach Benrath 575. Explosion von Hartglas 575.

Wirthschaftliches über Glasfabrikation. Entwickelungsgeschichte der deutschen Glasindustrie nach Ad. Frank 575.

Literatur: 1) W. Steigerwald, Die Luxusglaswaarenindustrie 580.

B. *Keramik.*

(Seite 581—642.)

Classifikation der Thonwaaren nach Jännicke 581. Untersuchung einiger Ziegelmaterialien nach Olschewsky 587. Beziehungen der Zusammensetzung der Kaoline und deren Verhalten im Feuer nach H. Seger 588. Plasticität der Thone nach C. Bischof 595. Behandlung von Thon zur Entfernung des Eisens nach Condy 597. Pyrometrische Untersuchung eines Lehms aus einer römischen Waldschmiede nach C. Bischof 598. Färbung des Thons nach Lindhorst 600. Verwendbarkeit von Steinkohlenschiefer nach E. Richters 600. Neues Bauxitvorkommen nach C. Bischof 601. Zusammensetzung der Masse von feinem weissen Steinzeug 601. Ziegelmaschine von Boulet 603. nach Boethon 603. nach Allemand und Fleury 603. Ziegelpresse nach Bourry 603. Ziegelpresse nach Schlickeysen 603. nach Bernhardi 603. Thonröhrenpresse nach Gebrüder Sachsenberg 603. Falzziegel und deren Prüfung nach W. Olschewsky 604. Vertikaler Trockenofen nach F. Schott 604. Ringförmiger Regenerativofen zum Brennen von Ziegeln nach C. W. Siemens 605. Continuirlicher Ofen zum Brennen von Verblendziegeln nach O. Bock 607. Continuirlicher Ziegelbrennofen nach A. Peipe 610. Ofen mit schlangenförmig gewundenem Brennkanal und Gasheizung zum Brennen von Ziegeln etc. nach C. Emmel 611. Offener Ziegelofen nach Ad. Müller 612. nach Dannenberg 613. Zwölfkammer-Ringofen nach Wojaczek 613. Gasringofen nach H. Escherich 615. Neuerungen an Ziegelöfen mit ringförmiger Anordnung der Kammer nach H. Guthrie 619. Ringofen mit Gasfeuerung nach F. Künne 621. Gascirkulirofen nach C. Emmel 622. Neuer Ziegelofen nach Al. u. R. Flach 623. Continuirlicher Brennofen mit transportabler Schmauchvorrichtung für Verblendsteine nach Engelhardt und O. Bacher 624. Continuirlicher Ofen zum Brennen von Thonwaaren mit Gasfeuerung nach H. Stegmann 624. Bührer's Brennofen 625. Brennofen mit absteigender Flamme nach Eisenecker 625. Anwendung der Gasfeuerung in der Keramik nach Hesse 625. Mauerwerk von Brennöfen nach A. Eckhart 625. Permanente Heizschächte nach Dannenberg 626. Geschichtliche Entwickelung des Gasringofens nach Stegmann 626. Zusammensetzung und Wirkung der Feuergase in der Keramik nach H. Seger 626. Gasanalysen bei einem Ringofen nach Escherich's System nach Olschewsky 629. Anwendung des Zugmessers beim Ringofenbetrieb nach Olschewsky 629. Schwierigkeiten der Verblendstein- und Terracottenfabrikation nach Olschewsky 629. Untersuchungen einiger Ziegelmaterialien im rohen und gebrannten Zustande nach Olschewsky 631. Glasiren und Glasuren nach Olschewsky 631. Technik des Glasirens mit Salz 631. Blei- und zinnfreie Emailglasur nach Lindhorst 632. Carbonisiren von Thon nach Smith 633. Farben persischer und rhodoser Fliesen nach Lindhorst 633. Schwarzer Glanz auf Thon-

waaren nach C. Sarnow 634. Mattschwarze Dachsteinglasur nach Seger 636. Muffel zum Brennen und Decoriren von Porcellan nach Dalifol 636. Bunzlauer Geschirrfabrikation nach W. Olschewsky 637. Kunsttöpferei in Paris nach Lessing 637. Feuerfeste basische Ziegel nach Sidney G. Thomas 637. Benutzung von Wasserglas bei der Herstellung von Ofenfuttern nach Sidney G. Thomas 638. Bedeutung der modernen Stahlerzeugung für die Keramik nach A. Heintz 641. Graphittiegel nach Peto 641.

C. *Cementfabrikation.*

(Seite 643—661.)

Hohofen zur Portlandcementfabrikation nach Bertina 643. Polygonaler Ofen zum Brennen von Cement und Kalk nach Freitag 644. Herstellung von hydraulischem Kalk nach Zernikow 645. Ofen zum continuirlichen Brennen und Trocknen von Portlandcement nach Gibbons 646. Herstellung von Cement nach Seibel 646. Herstellung von hydraulischem Mörtel nach C. Heintzel 646. Einfluss von Sand mit verschiedenem Lehmgehalte auf den Cement nach Fr. Schott 647. Schwefelverbindungen in den Cementen nach H. Kämmerer 647. Einwirkung von Sulfaten auf die Bindezeit und die Festigkeit des Cementes nach Tomei 647. Einwirkung des Seewassers auf Cemente nach Behrmann 648. Einfluss einer Kalkbeimischung zum Cementmörtel nach Dyckerhoff 649. Constitution des Portlandcementes nach L. Erdmenger 652. Steigen der Festigkeitszahlen bei der Cementprüfung mit der Abkürzung des Zerreissungsaktes nach Behrmann 655. Verhältniss von Zug- und Druckfestigkeit der Cemente und Cementmörtel nach Olschewsky 656. Apparate zur Cementprüfung nach H. Studt 658. nach Gebr. Riehle 658. nach Raasche 658. nach Frühling 659. nach Erdmenger 660. Apparat zum Trocknen nasser Cementmasse nach Wilson 661. Cementgussdach nach Frühling 661. Normen für einheitliche Lieferung etc. des Cementes 661. Produktionsstatistik der deutschen Cementfabrikation 661.

D. *Kalk und Gyps.*

(Seite 662—678.)

Kalkofen mit Regenerativfeuerung nach G. Hänsch 663. Bestimmung des Aetzkalkes im gebrannten Kalke nach Bodenbender und Ihlee 664. Scheibler's Aetzkalkbestimmung nach Seyffart 665. Bindung von Kohlensäureanhydrid durch wasserfreies Calciumoxyd nach Birnbaum und Mahn 665. Rotirender Gypsbrennofen nach S. Walzer 665. Gyps als Beschwerungsmaterial nach Tomkins 666. Abwaschbarmachen der Gypsabgüsse nach Dechend 666. Herstellung von Stuckmarmor nach Simonis 668. Herstellung von künstlichen Steinmassen (Magnesiacement) nach Kunis 670. nach Eynard und Cahors 671. nach O. Loew 671. Formguss mittelst Flussspath oder Kryolith und Wasserglas nach E. Meyer 673. Künstliche lithographische Steine nach Regel 674. Befestigung von Wandfarben nach Ad. Keim 675.

Literatur über Glasfabrikation, Keramik, Cement- und Kalkfabrikation 676. 1) Br. Kerl, Thonwaarenindustrie 676; 2) Zwick, Jahrbuch der Thonwaarenindustrie 676; 3) Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung 676; 4) Thonindustrie-Zeitung 677; 5) Sprechsaal 677; 6) Zeitschrift für die gesammte Thonwaarenindustrie 677; 7) Oesterreich-Ungarischer Thonwaarentechniker 677; 8) Notizblatt des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln 677; 9) Die Glashütte 677; 10) C. Bischof, Die feuerfesten Thone 677; 11) B. P. Tenax, Steingut- und Porcellanfabrikation 677;

12) H. Stegmann, Kalk-, Gyps- und Cementfabrikation 678; 13) W. Olschewsky, Vergleichende Untersuchungen einiger Ziegelmaterialien; 14) H. Zwick, Hydraulischer Kalk und Portlandcement 678; 15) Arnold Heintz, Thonwaarenindustrie auf der Pariser Ausstellung 678.

V. Gruppe.

Technologie der Nahrungs- und Genussmittel.

(Seite 679—981.)

Mehl, Stärke und Dextrin 679. Aufbewahren des Getreides nach Labois 679. Conserviren der Nahrungsmittel in Silos nach Lechartier 679. Prüfung des Mehls nach Cailletet 679. nach Carter Bell 679. Mehlexplosionen nach Smith 680. nach Mc. Dougall 680. nach Peckham 680. Conserviren von Mehl nach Schlieper 680. Neuerungen am Aleurometer nach Sellnick 680. Gewinnung von Dextrin etc. nach Wilkins 680. Kohlenhydrate der Topinamburknolle nach Dieck und Tollens 681. Inulin nach Lescoeur und Morell 681. Sinistrin der Meerzwiebel nach Schmiedeberg 681. Leucin und Tyrosin in den Kartoffeln nach Schulze und Barbieri 682. Abscheidung der Proteïnkörper aus den Kartoffeln nach Kette 682. Ermittelung der Stärkemenge in den Kartoffeln nach Reimann 682. nach Märcker 684. Veränderung der Stärke durch Diastase nach Herzfeld 684. Physikalische Eigenschaften der Stärke nach Musculus 686. nach Brown und Heron 686. nach Riban 688. Gerstenextraktzucker, Phytoleukomin und Phytodermatiose nach G. Kühnemann 689.

Brotbereitung 691. Kleberbrot nach Birnbaum 691. Alaunhaltiges Backpulver nach Mott 694. Nachweis des Alauns im Brot 694. *Literatur:* 1) Melnikoff, Fabrikation von Roggenbiscuits für die Armee 695.

Zucker 695. a) *Gewerbstatistisches und Handelspolitisches über Rübenzuckerfabrikation.* Produktion im Deutschen Reiche 695 (1. Produktion von inländischem Zucker 695. 2. Zuckerhandel und Zuckerverbrauch 703. 3. Der Zucker als Besteuerungsobjekt 705). Zuckerraffinerien im Deutschen Zollgebiete 708. Ergebnisse der Rübenzuckerfabrikation im Deutschen Zollgebiete 1878/79 708. b) *Rübenzuckerfabrikation* (mit Ausschluss der Verarbeitung der Melasse) 710. Einfluss der Blätter auf die Zuckerbildung in der Rübe nach Corenwinder und Contamine 710. Wachsthumgeschichte der Zuckerrübe nach H. de Vries 710. Rübenzellgewebe nach v. Wachtel 710. Rübengallerte nach van Tieghem 710. Froschlaichbildung nach Cienkowsky 710. Arabinsäure in der Rübe nach v. Wachtel 711. Farbstoff der Rübe nach v. Wachtel 714. Vorkommen von Tricarballylsäure und Aconitsäure im Rübensaft nach v. Lippmann 714. Vorkommen eines neuen rechtsdrehenden Körpers in der Rübe nach C. Scheibler 715. Beziehungen zwischen Gewicht und Gehalt der Rübe nach Briem 715. Gigot'sche Reibe 716. Rübenschnitzelmesser nach Arndt 717. Königsfelder Schnitzelmesser nach Goller 717. Diffusionsschnitzelmesser nach Lehnartz 717. Einfluss der Form der Schnitte auf den Verlauf der Arbeit nach Broul 718. Gasarten aus den Zellen der Rübenschnitzel nach Bergreen 718. Brennbare Gase in den Diffuseuren nach O. Knauer 718. Schnitzelpresse nach Bergreen, Rudolph u. A. 719. Continuirlicher Diffusionsapparat nach Lustig 719. Verbesserung der Diffusionsgefässe nach Anthon 719. Continuirliche Presse nach Dujardin 719. Combinirtes Diffusions- und Pressverfahren nach G. Nägler 721. Wirkung des Aetzkalkes auf Zuckerlösungen und auf Rübenrohsäfte nach Desor 721. Trockne Scheidung nach Kundrat 721. Regeneration der Thonerde nach G. und Fr. Löwig 722. Anwendung des Löwig'schen Verfahrens in der

Zuckerfabrikation nach Hulwa 725. nach Brendel 725. nach Hefter, Fuchs und Brendel 725. Neues Verfahren der Darstellung von Zucker nach K. Löwig 726. Zinknitrat zum Klären und Entfärben in der Raffination nach Decastro 727. Glycerin zum Reinigen von Rohzucker und Zuckerkalk nach C. Bögel 729. Reinigen von Zucker nach Duncan und Newlands 731. Auslaugen des Rohzuckers mittelst Alkohol nach dem Patent der Extraktfabrik Braunschweig 731. Raffination des Zuckers nach Farquhar und Macfarlane 732. Mischung zum Klären zuckerhaltiger Flüssigkeiten nach Stewart 732. Ozon zum Entfärben der Zuckersäfte nach Leeds 732. Apparat zur Gewinnung des Zuckers aus dem Saturations-, resp. Scheideschlamm nach Ebert 733. Analyse der Scheiderückstände nach Gawalovski 733. Verwendung des Scheide- und Saturationsschlammes nach Moisson 733. Vacuumapparate nach N. Rillieux 734. nach A. Kux 736. Abdampfapparat für Zuckersaft nach White 738. Schnellverdampfapparat nach Wellner und Jelinek 738. Trennung des Condensations- und des Brüdenwassers nach L. Senger 738. Zerstörungen der Incrustationen in den Safträumen der Verdampfapparate nach Gawalovski 738. Deckvorrichtungen an Centrifugen nach A. Fesca 739, 740. Apparat zum Decken des Zuckers in Centrifugen nach Strube 739; Einsatzformen für die Zuckermasse in Centrifugen nach Merijot 740. Verbesserungen im Decken in der Centrifuge nach Elmenhorst 740. Gefährlichkeit der Centrifugen 740. Fachfilterpresse nach Drevermann 741. Vortheile der Anwendung der Filterpresse nach Marzell 741. Zucker in Form von Tafeln und Platten nach Schmalbein 741. Zucker in Form von Streifen nach A. Seyferth 741. Raffinadezucker nach E. Langen 741. Quadratische Zuckerstäbe nach All. Herbst 741. Würfelzucker nach O. Schulz 741. Pilée und gemahlener Melis nach Fesca 741. Formapparat für Zucker nach Klinghammer 741. Kühlvorrichtung an Trockenapparaten nach Büssing und Tietz 741. c) *Melasse und deren Verarbeitung durch Elution und Osmose* 742. Neues Elutionsverfahren nach A. Drevermann 742. mittelst Baryt nach E. Pfeiffer 747. Strontianverfahren nach E. Pfeiffer 747. Elutionsverfahren nach M. Weinrich 748. Steffen's Substitutionsverfahren nach O. Kohlrausch 750. nach v. Lippmann 753. nach Suchomel 753. Bereitung von körnigem Zuckerkalk nach Manoury 753. Produkte des Manouryprocesses nach v. Wachtel 755. Zuckergewinnung aus Melasse nach Zenisek und Schmidt 755. nach Jünemann 757. nach Scheibler 757. Darstellung von rohem Melassekalk und Auslaugen desselben nach A. Seyferth 757. Trockner Melassekalk nach Klinghammer 758. Uebersicht der Methoden der Verarbeitung der Melasse auf Zucker nach F. Strohmer 758. nach Wn. 759. Zerkleinerungsapparat für Melassekalk 759. Behandlung von zuckerhaltigen Substanzen nach Duncan und Newlands 760. Analysen von Zuckerkalk nach den Verfahren von Manoury, Steffens etc. nach Bergauer 760. Untersuchungen über den dreibasischen Zuckerkalk nach v. Wachtel 760. Abscheidung von Zuckerkalk aus alkoholischen und Melasselösungen nach J. Seyffart 760. Berichtigung einer Aeusserung Drevermann's von Bodenbender 761. Destillirapparat zur Wiedergewinnung des Alkohols aus Elutionslauge nach Nägeli 761. Osmoseapparat nach Wagner & Co. 761. Schilderung der Osmose nach Karlik 762. Verbrauch und Erneuerung des Pergamentpapieres bei der Osmose nach Dubrunfaut 762. Prüfung der Melassen nach Neumann 762. Ermittelung der Alkalinität derselben nach v. Wachtel 762. Optisch links drehende Substanzen in der Melasse nach Scheibler 762. Flüchtige Säuren in der Melasse nach v. Wachtel 762. d) *Rohrzucker*. Analysen von Zuckerrohr, Rohrzucker und Megasse nach Minchin 762. Palmenzucker nach Horsin-Déon 764. Ahornzucker 762. Sorghumzucker nach v. Wachtel 764. nach Pellet 765. Fabrikation von Kandiszucker nach M. Weitz 765. Specifische Gewichte und Saccharometerprocente von Zuckerlösungen nach J. Keyr 766. Neutraler und

Invertzucker nach Horsin-Déon 766. Umwandelung des Rohrzuckers in Glycose nach Durin 768. Honig (Tazma) aus Aethiopien nach Villiers 769. e) *Stärkezucker.* Analysen von käuflichem Stärkezucker nach J. Steiner 769. Stärkezuckerproduktion 770. f) *Bestimmung des Zuckers, des Invertzuckers und der Dextrose* nach Allihn 770. nach Pavy 775. nach O. Hehner 776. Reduktionsverhältniss des Milchzuckers zu alkalischer Kupferlösung nach Rodewald und Tollens 777. Frucht- und Milchzucker nach Hörig und Rosenfeld 777. Bestimmung des Kalkes im Safte etc. auf hydrotimetrischem Wege nach H. Pellet 777. Le Docte's alkalimetrischer Apparat nach Pellet 777. Bestimmung des Invertzuckers nach E. Meissl 777. Bestimmung des Zuckers im Rohzucker und Raffinaden nach P. Casamajor 777. Untersuchung von Rohzucker nach Laugier 780. Bestimmung des Zuckers in den Rübensäften nach C. Bittmann 783. Verfahren der Auslaugung von Zucker nach C. Scheibler 783 u. 784. Scheibler's Verfahren der Zuckerbestimmung nach H. Wichelhaus 784. nach Nord 784. nach Burkhard 784. nach Sickel 784. nach Rauchfuss 784. nach Sostmann 784. Charlottenburger Raffinationsversuche nach Gunning 784. nach K. Stammer 785. nach Gawalovski 785. g) *Knochenkohle.* Glühcylinder nach Klinghammer 785. nach Ed. Hänel 787. Fabrikation der Knochenkohle nach dem Topfsystem nach Ilgen 788. Herstellung und Wiederbelebung der Knochenkohle nach T. Schreiber 788. Automatischer Apparat zur Wiederbelebung derselben nach Klinghammer 792. Vorrichtung zum Entleeren und Abziehen von Knochenkohleglühöfen nach A. Seyferth 795. Selbstthätige Strahlenspodiumwäsche nach Pittrof, Havelka und Mész 796. Verwendung der Aussüsswässer von der Knochenkohle zum Kalklöschen nach Pleskot 797. Wassergehalt der neuen Knochenkohle nach Stutzer 798. Rolle der Knochenkohle in der Zuckerindustrie nach E. Barbet 798. nach Pellet 798. Ersatz der Knochenkohle nach G. J. Meyer 798. Verfälschung der Knochenkohle nach Hulwa 798. nach A. Petermann 799. *Literatur:* 1) H. Landolt, Optisches Drehungsvermögen 800; 2) Stammer's Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 800; 3) Scheibler's Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 800; 4) O. Kohlrausch, Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreich-Ungarischen Monarchie 800; 5) Nevole, Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen 800; 6) H. Wichelhaus, Bericht über die Arbeiten der Versuchsanstalt für Zuckerraffination 801; 7) Mathée et Scheibler, le procédé de l'osmose 801; 8) v. Regner, Fabrikation des Rübenzuckers 801; 9) Stammer, Jahresbericht der Zuckerfabrikation 801; 10) L. Gautier, Manuel de la fabrication du sucre de betteraves 801.

Gährungsgewerbe 801. A. *Gährung im Allgemeinen.* Alkoholgährung und Bierhefe nach Schützenberger und Destrem 801. nach Cochin 805. Einfluss des Sauerstoffs auf die alkoholische Gährung nach Béchamp 807. Bildung von Kohlensäure, Alkohol und Essigsäure durch Hefe allein bei Abschluss und bei Zutritt von Sauerstoff nach Béchamp 810. Physikalische und physiologische Wirkung gewisser Substanzen auf die normale Hefe nach Béchamp 812. Gegenwart des Alkoholfermentes in der Luft nach Miquel 813. Verbreitung der Pilze als Gährungserreger nach E. Reichardt 814. Widerstand der Keime gewisser Organismen gegen eine Temperatur von 100° nach Chamberland 814. Hervorrufen von Gährung nach Graham 815. Sturz von Pasteur's Gährungstheorie nach V. Griessmeyer 816. Gährungserscheinungen nach Berthelot 816. nach Pasteur 816. Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff nach Nencki 816. nach Gunning 817. Gährung der Cellulose nach van Tieghem 817. *Literatur:* 1) Bersch, Die Hefe und die Gährungserscheinungen 818; 2) v. Nägeli, Theorie der Gährung 818; 3) O. Herrmann, Ueber die Gährung 819. B. *Weinbereitung.* Schwefel gegen die Traubenkrankheit nach J. Moritz 820. Mineralbestandtheile der Rieslingtraube nach A. Hilger 820. Conserviren von

Most nach Schlesinger 820. Weinanalysen nach R. Kayer 821. 822. nach Janke 822. Extraktgehalt der Weine nach Nessler 821. nach Skalweit 821. Erkennung gallisirter Weine nach Haas 821. Alkoholgehalt des Weines nach Dahm 822. Bestimmung der freien Säure im Wein nach Reitlechner 822. Gehalt an Schwefelsäure im Wein nach Marty 822. Freie Weinsäure im Wein nach J. Nessler 822. Bestimmung der Essigsäure im Wein nach L. Weigert 822. Veränderungen des Weins beim Aufbewahren nach Berthelot 826. Gebrauch der Glaswolle beim Filtriren des Weins nach Batandier 827. Conserviren des Weines nach Rotondi 827. Natürliche Färbung des Rothweins nach Ottavi 827. Blanchard'sche Flüssigkeit zum Weinfärben nach Jousset de Bellesme 829. Weinklärmittel nach Neubauer 829. Palmenwein nach Balland 829. Bereitung von Schaumwein nach Gressler 829. Ermittelung der Weinsäuremenge in der Weinhefe nach Dotto-Scribani 830. *Anhang:* Reifen der Früchte nach Mach 830. Analyse einer Orange 833. *Literatur:* 1) Dahlen, Weinbereitung 833; 2) Der Weinbau, redigirt von Dahlen 833; 3) Zeitschrift für Weinbau und Kellerwirthschaft, herausgegeben von v. Babo 833; 4) Annalen der Oenologie 834; 5) Dubief, Guide pratique de la fabrication des vins 834. C. *Bierbereitung.* Böhmischer Hopfen nach Hadelich 834. Conserviren des Hopfens nach Naumann und Pohl 835. Wassergehalt der Gerste nach Schultze 835. Gruber's Keimapparat nach Aubry 841. Analyse der Malztreber nach Hilger 841. Etagendarre nach Steinecker 842. Peptone und Dickmaischverfahren nach Griessmayer 843. Erläuterung der Vorgänge beim Maischprocess durch Formeln nach Griessmayer 847. Ausbeute aus Malz an Extrakt und Maltose durch Infusion und Dekoktion nach W. Schultze 847. Zusammensetzung der Maltose nach E. Schulze 848. Zweckmässigste Maisch- und Zuckerbildungstemperatur nach Röhr 850. Kühlapparate nach Lintner 850 (von Jericka 850. von Reiffen 850. von der Germania in Chemnitz 851. von Weinig 851. von Faulhuber 851. von Lwowski 851. von Bömig 851. von Hilbert 852. von Lipps 852). Beweglicher Kühlapparat für Gährbottiche nach Scheib 853. Geschlossener Apparat zur Herstellung von Würze nach Tillmann 854. Bedeutung der Kohlensäure im Biere nach Langer und Schultze 855. Bestimmung des Dextrins nach Steiner 859. der Phosphorsäure nach Skalweit 859. nach Griessmayer 859. nach Holzner 859. Hopfensurrogate nach Langbeck 859. Ebullioskop nach P. Waage 859. Viscosimeter nach Holzner und Aubry 859. Bestimmung des Würzeextraktes nach W. Schultze 859. Englische Saccharometrie nach Steiner 861. Pasteurisiren des Bieres nach Griessmayer und Lipps 861. Conserviren des Bieres nach Markl 861. Salicylsäure in belgischen Bieren nach Blas 861. Störungen der Gährung durch Pilzkeime nach Reichardt 861. Theorie der Gährung nach Nägeli 861. Bieranalysen nach Hadelich 862. nach Skalweit 863. nach C. Weigelt 865. nach Halenke 865. nach Niederstadt 867. nach L. Janke 868. Analyse englischer Biere nach Lawrence und Reilly 869. Bierpressionen 869. Besteuerungs- und Tarifirungsfragen des Bieres nach O. Holzner 870. *Literatur:* 1) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 870; 2) Allgemeine Zeitschrift für Bierbrauerei und Malzfabrikation 871; 3) v. d. Planitz, Geschichte des Bieres 871; 4) Meddelser fra Carlsberg Laboratoriet 871; 5) Cartuyvels et Stammer, Traité de la fabrication de la bière 871; 6) A. Schwarz, Die Bierbrauerei auf der Pariser Weltausstellung 871. D. *Spiritusfabrikation* (incl. Hefenerzeugung). Maltin und Diastase nach Dubrunfaut 871. Diastase nach M. Baswitz 872. Saccharifikation der Stärke nach E. Delarue & Co. 880. Universalmaischapparat nach H. Paucksch 881. Maisch- und Kühlapparat nach Glogner 883. Maischapparat nach Gebr. Sachsenberg 885. Mais- und Kartoffelzerkleinerungsmaschine nach W. Kränsel 886. Leistungsfähigkeit der neuen Dämpfapparate (von Hollefreund, Bohm, Henze, Ellenberger,

Lwowski) nach Märcker 888. Lwowski's Maischmühle in Verbindung mit Henze's Dämpfer nach Krzyzanowski 893. Versuche mit dem Maischapparat von Paucksch nach Delbrück 893. nach Scheibner 894. nach Doppenthal 894. Wirkung der Hochdruckapparate auf die Stärke nach Märcker 894. nach Delbrück 894. Neuerungen am Henze'schen Dämpfer nach Schneider & Co. 895. Maisch-, Entschälungs- und Zerkleinerungsapparat nach Bohm 895. nach Delbrück 895. nach Werchan 895. nach Richter 895. Dick- und Dünnmaischung nach Märcker 895. Dämpfen und Maischen nach F. Schuster 896. nach Gelbcke 896. nach Delbrück 896. Veränderung der stickstoffhaltigen Substanzen durch die Gährung nach Delbrück 896. nach Behrend und Morgen 896. Schaumgährung nach Delbrück 897. nach Bauer 897. Ernährung der Hefe und Gährungsführung nach Delbrück 897. Schwergährigkeit der Melassen nach Neale und Märcker 899. Nebengährungen in der Rübenbrennerei nach Briem 908. Neues Gährungsverfahren nach E. Ritter 908. Destillirapparat zur Bestimmung des Alkoholgehaltes der Maische nach Delbrück 908. nach P. Behrend 908. Gusseiserner continuirlicher Brennapparat von Gebr. Siemens & Co. nach Baswitz und Delbrück 909. Ilges' Universal-, Maisch- und Destilliapparat nach Lindenmeyer 911. Schnelles Erhitzen der Maische nach Hecht 911. Destillircolonne nach R. Ilges 911. Reinigungs- und Controlapparat nach Wagner & Co. und Ballerstedt 912. Destillirverfahren nach Sennecke 914. Spiritusreinigungsverfahren nach Berlien 915. Entlutterungscolonne nach Engelke 916. Continuirlicher Destillirapparat nach Nägeli 916. Feinspritapparat nach Engel 916. Untersuchung des Vorlaufs nach Pierre und Puchot 916. Base im Fuselöl nach H. Schrötter 917. Rübenbrennerei nach Briem 917. Melassenbrennerei nach Poirier-Polema 917. Verwerthung der Weinrückstände in Branntweinbrennereien nach L. Köller 917. Destillationsapparate zur Tresterverarbeitung nach Schwackhöfer 917. Bananen zur Spiritusfabrikation nach Marcano und Muntz 917. nach Corenwinder 917. Theorie des Destillationsprocesses nach Pampe 917. Messung des Wärmeverbrauches der Destillirapparate nach Ilges 917. Tabelle zur Bestimmung des Alkoholgehaltes nach G. Holzner 917. Zusammensetzung des Roggens mit Rücksicht auf die Herstellung der Presshefe nach Delbrück 918. Verfahren und Apparat zum Conserviren von Hefe nach Reichkron 920. Verfahren der Hefebereitung nach Marquardt 921. nach Hassall und Hehner 922. nach Sennecke 922. Presshefe nach R. Schilling 923. Steuerfreiheit des Branntweins zu gewerblichen Zwecken 923. *Literatur:* 1) Zeitschrift für Spiritusindustrie von Delbrück 924; 2) Neue Zeitschrift für die österreichisch-ungarische Spiritusindustrie von Hatschek 924; 3) W. Thiele, Hand- und Hilfsbuch der steuerpflichtigen Gewerbe 925. E. *Essigbereitung.* Essigpilze nach v. Nägeli 925. nach Wurm 928. Einfluss der Borsäure auf die Essiggährung nach A. Herzen 928. Essigbereitung durch Drehessigbildner nach Michaëlis 929. Verunreinigungen der Eisessigsäure nach Bardy 930. Analyse des rohen holzessigsauren Kalkes nach Stromeyer 931. Prüfung des Essigs nach Wohl 932.

Milch, Butter und Käse 933. Zusammensetzung der Milch nach Schischkoff 933. nach Blyth 935. nach Watson 936. Apparat zur Bestimmung des Wassergehaltes der Milch nach Petri und Muencke 936. Prüfung der Milch nach Cameron 937. Bestimmung des Milchfettes nach Soxhlet 937. Milchuntersuchungen nach Janke 938. nach Bering 938. Lactoskop von Feser 938. Milchfärbemittel und Geheimmittel zum Conserviren der Milch nach Wigner 938. Controle der Verkaufsmilch 938. Centrifuge zum Entrahmen der Milch nach Lefeld 940. Rahm von Devonshire nach Blyth 942. Conservirung der Milch nach Voigt und Schulze 942. nach Nägeli 942. Condensirte Milch nach O. Hehner 942. nach L. Janke 943. Abgeschäumte Molken nach Manetti und Musso 943. Verwendung der Molken zum An-

machen des Senfs nach Wegner 944. Werth vieler Milchanalysen nach F. Fischer 944. Zusammensetzung der Butter nach Jones 944. nach Milne 944. Milch- und Rahmbuttern nach Schrodt 944. Hehner's Butterprobe nach Reichert 944. nach Meissl 947. nach Wigner 947. nach Allen 947. Estcourt's Butterprüfungsapparat nach Bell 947. Butterprüfung nach Koenigs 947. nach Koettstorfer 949. nach Mylius 950. nach Dietzell und Kressner 951. nach Crook 951. Fabrikation der Kunstbutter nach K. List 951. nach Cook und Hall 956. Reifen der Käse nach Duclaux 956. *Literatur:* 1) Wochenschrift f. d. Oel- und Fettwaarenhandel 957; 2) P. Vieth, Milchprüfungs-Methoden 958; 3) Freytag, Werner, Eisbaum, Fleischer und Havenstein, Kuhmilch 958.

Fleisch und Präserviren desselben 958. Veränderung des Fleisches beim Einpökeln nach E. Voit 958. Präserviren von Fleisch nach Hugentobler 959. Entstehung der rothen Farbe beim Einsalzen und Einpökeln nach Hartdegen 959. Imprägniren von Fleisch mit Salzwasser unter Luftdruck nach Eckart 959. Conserviren von animalischen (und vegetabilischen) Substanzen nach Tellier 959. nach Perrot 960. Conservesalz nach Jannasch 960. Aluminiumborat zum Conserviren nach Poussier 961. Bestimmung des Stärkemehls in Würsten nach Medicus und Schwab 961. nach Frickhinger 961. *Anhang:* Wickersheimer's Verfahren der Conservirung von Cadavern 961.

Thee und Kaffee 962. nach Husson 962. nach Eder 963.

Tabak 966. Nicotinfreie Cigarren nach Wilkens 966. Statistik der Tabakproduktion 966.

Technologie des Wassers 967. α) *Anwendung und Reinigung des Wassers* nach Janke 967. nach Tiemann und Preusse 967. nach Kern 967. nach E. Reichardt 967. Verhütung von Kesselstein nach F. Fischer 967. nach Janssens 968. nach Bohlig 969. nach Dehn 969. nach Bourjau 970. nach Pereyra 970. nach Briem 970. nach Grossmann 970. nach Smetham 970. β) *Kälte- und Eiserzeugung.* Kältemischung aus Chlorcalcium und Schnee nach Hammerl 970. Erzeugung von Kälte nach Turettini 971. γ) *Desinfection und gewerbliche Hygiene.* Reinigen von Flusswasser nach de Mollins 971. Verunreinigung von öffentlichen Gewässern nach E. Reichardt 972. Desinfection von Fabrikabwässern nach Alex. Müller 972. nach K. und Th. Möller 973. Aufarbeitung thierischer Abfälle nach Br. Terne 973. Antisept. Eigenschaften der Pyrogallussäure nach Bovet 973. Erdproben eines Kirchhofes nach Reichardt 973. Schädigung von Privatinteressen durch Rauch und Russ 973. Desinfektionskraft der Hitze und der schwefligen Säure nach Wernich 973. Arsengehalt von Wasserfarben nach H. Fleck 974. *Literatur:* 1) Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege 976; 2) O. Liebreich, Kritische Bemerkungen über den Gesetzentwurf etc. 977; 3) Zur Beurtheilung der Kritik von Liebreich von A. W. Hoffmann 977; 4) Gesetz, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln etc. von Fr. Meyer und Finkelnburg 977; 5) Reichsgesetz, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln etc. von Baer 978; 6) J. König, Nahrungs- und Genussmittel 978; 7) Jahresbericht des Untersuchungsamts in Hannover 978; 8) Verhandlungen des Vereins für öffentl. Gesundheitspflege in Hannover 979; 9) Wiel und Gnehm, Handbuch der Hygiene 979; 10) Wassermann, Lebensmittelfälschung im Mittelalter 979; 11) V. Griessmayer, Verfälschung der Nahrungs- und Genussmittel 979; 12) The Analyst 979; 13) F. Fischer, Chemische Technologie des Wassers 979; 14) N. Bunge, Chemische Technologie 980; 15) G. Bischof, Potable Water 980; 16) Untersuchung des Pegnitzwassers in Nürnberg von Kämmerer 980; 17) Possart, Verwerthung des Abfallwassers aus den Tuchfabriken; 18) v. Podewils, Poudrettirung der Abfallstoffe durch Rauch 981; 19) v. Reichenbach, Verwerthung der städtischen Abfallstoffe 981; 20) A. Lieben, Acque Potabili di Torino 981.

VI. Gruppe.

Technologie der Gespinnstfasern.

(Seite 982—1113.)

Wolle 982. Carbonisiren derselben nach Gebr. Boyron 982 und 984. Pechschweissige Schafwolle nach E. Schulze und J. Barbieri 985. Darstellung von Walkfett aus Wollschweisswässern nach Gawalovski und Kussy 986.

Vegetabilische Gespinnstfasern nach J. Moeller 986. Seidenähnliche Gespinnstfasern nach Magnier und Dörflinger 986.

Seide 987. Bleichen derselben nach Lecouteux und Girard 987. Einfluss des Wassers bei der Herstellung der Rohseide nach Gabba und Textor 987. Statistica über Seide 988.

Färberei und Farbstoffe 989. *α) Dem Thier- und Pflanzenreiche entstammende Farbstoffe.* Purpur der Alten nach E. Schunck 989. Farbstoff des Sandel- und Caliaturholzes nach Franchimont 990. Verhalten des Hämatoxylins bei der trocknen Destillation nach Rich. Meyer 991. Farbstoffe der Gelbbeeren nach Liebermann und Hörmann 991. Quercitrin und Quercetin nach Liebermann und Hamburger 992. Alkannin nach F. Wilhelmi 992. Indig aus *Polygonum tinctorium* und *Bletia Tankervillae* 993. Indigblau aus Isatinchlorid nach Baeyer 996. Synthese des Indigblaues nach Baeyer 996. des Isatins nach Claisen und Shadwell 997. Identität von Indigrubin und Indigopurpurin nach E. Schunck 997. Derivate des Indigotins nach Giraud 997. *β) Theerfarben.* 1. Kohlentheer und seine Bestandtheile. Verarbeitung des Theers nach C. Vincent 997. Theerindustrie Berlins 1001. Verbesserte Methode zur Herstellung von Theer nach Wernecke 1002. Rückstände der Destillation des Braunkohlentheers nach Adler 1002. Animalischer Theer nach Weidel und Ciamician 1002. Löslichkeit einiger Theerbestandtheile nach v. Becchi 1003. Zolltarif, betr. die Theerindustrie nach Caro 1003. Einfluss des elektrischen Lichtes auf die Zukunft der Theerfarbstoffe nach Ph. Greiff 1003. Statistik der Theerfarbenfabrikation 1007. 2. Anilinfarben. Anilinrückstände nach Hell und Schoop 1007. Fabrikation von Methylanilin nach Schützenberger 1008. nach Häussermann 1008. Paraleukanilin in der Fuchsinschmelze nach C. Graebe 1009. Darstellung von Chlorbenzyl und Benzotrichlorid 1009. Coupier's Fuchsindarstellung nach C. Häussermann 1010. nach Schmidt und Baldensperger 1011. Rolle des Metatoluidins bei der Fuchsinbildung nach Monnet, Reverdin und Nölting 1011. Constitution des Rosanilins nach Rosenstiehl 1011. nach J. Wolff 1012. Vorkommen des Metanitrotoluol im technischen Nitrotoluol nach Monnet, Reverdin und Nölting 1012. Eigenthümliche Entstehungsweise von Tolantetrachlorid nach Liebermann und Homeyer 1013. Methylviolet nach E. und O. Fischer 1014. nach Hassenkamp 1015. Blauer Farbstoff aus Dimethylphenylendiamin nach A. Koch 1015. Benzylblau 1016. Neuer blauer Farbstoff aus Chloranil und Dimethylanilin nach Ph. Greiff 1017. Neue Farbstoffe durch Oxydation von Amido- und Methylgruppen, u. A. Toluylenblau nach O. N. Witt 1017. Anilingrüne nach Martius 1017. Helvetiagrün von Binschedler und Busch 1017. Aethylgrün nach Gerber und Uhlmann 1018. Sulfosäuren des Malachitgrüns 1018. *Vert acide* nach Poirrier 1018. Malachitgrün und Bittermandelölgrün nach Doebner 1018. nach E. und O. Fischer 1018. Farbstoffe aus Benzotrichlorid und tertiären Aminen und Phenolen von der Berliner Aktiengesellschaft 1019. In der Methylanilinindustrie beobachtete tertiäre Diamine nach O. Doebner 1019. Cer-Anilinschwarz nach H. Bührig 1020. Dar-

stellung von Nigrosin nach J. Wolff 1021. Anilinschwarz mittelst Chromaten nach Grawitz 1023. nach Witz 1024. Anilinschwarz (Nigranilin) nach R. Kayser 1025. Neue Farbstoffe aus Diazoderivaten von Toluidinen und Xylidinen und Aminen, Amiden und Phenolen nach Roussin und Poirrier 1025. Amidoderivate des Diphenylamins nach Nietzki und Witt 1026. Farbstoffe durch Einwirkung gechlorter Chinone auf secundäre und tertiäre Monamine nach Meister, Lucius und Brüning 1026. Aromatische Diazoverbindungen unter Anwendung von Bleikammerkrystallen nach Papst und Girard 1027. Vom Diazobenzol abgeleitete Farbstoffe (Chrysoïdin, Tropaeolin) nach O. Witt 1028. Azofarben nach Kopp 1030. nach Kielmeyer 1030. Amidoazobenzol-Sulfosäuren nach F. Graessler 1030. Herstellung von Farbstoffen aus Benzodichlorid nach Edw. Tust 1031. Farbstoffe aus Nitrobenzol und Anlin mit Metalldoppelchloriden nach Herran und Claudé 1031. Farbstoffe aus Anilin und Methyltoluidinen nach Monnet, Reverdin und Noelting 1032. Schwefelhaltige Farbstoffe aus Dimethylphenylendiamin nach A. Koch 1035. Absorptions-Spektrum des Safranins nach Landauer 1036. Lakmussurrogat nach Williams 1036. 3. Phenol- und Kresolfarben. Phenolith nach Holtz 1036. Carbolsäure in Tafeln nach Calvert 1036. Bestimmung der Carbolsäure nach Nietsch 1036. Parakresol nach Baumann und Brieger 1037. Phtaleïn des Orthokresols nach Fraude 1037. Farbstoff aus Orthoamidophenol nach Fischer 1037. Farbstoffe aus Di- und Tetraparaphenylendiamin nach Wurster 1037. Neue Phenolfarbstoffe (a. Glycereïn des Phenols 1038, b. Glycereïn des Kresols 1039, c. Glycereïn des Thymols 1039, d. Glycereïn des Hydrochinons 1039, e. Glycereïn des Pyrogallols 1039) nach C. Reichl 1037. Einwirkung von Ammoniak auf Aurin nach Dale und Schorlemmer 1040. Verbindungen des Aurins mit Mineralsäuren nach Dale und Schorlemmer 1040. Entstehungsgleichung des Aurins nach de Clermont und Frommel 1042. Corallin nach C. Zulkowsky 1043 (a. oxydirtes Aurin 1045; b. Leukaurin 1047; c. Aurin 1048; d. Methylaurin 1048; e. Leukoprodukt des Methylaurins 1048). Benzaurin nach Doebler 1049. Diazoverbindungen der Phenole und Naphtole nach dem Farbwerke zu Höchst a/M. 1049. 4. Resorcinfarben. Resorcinsulfosäuren nach H. Fischer 1050. Resorcindisulfosäure nach Tedeschi 1051. Phloroglucin aus Resorcin nach Barth und Schreder 1052. Titrimetrische Bestimmung des Resorcins nach Degener 1052. Phtalaphenon und Phenolphtaleïn nach Ad. Baeyer 1053. Styphninsäure aus Resorcin und Trinitroorcin aus Orcin nach Merz und Zetter 1053. Spektrum der Resorcinfarbstoffe nach Ch. Kopp 1055. 5. Naphtalinfarben. Naphtopikrinsäure nach Bourcart und Labhardt 1055. Farbstoffe aus Nitrosodimethylanilin und Phenolen nach Meldola 1055. Carminnaphta nach A. Guyard 1055. Azoderivate des Naphtylamins etc. nach Weselsky und Benedikt 1056. nach P. Griess 1056. Rothe und braune Naphtalinfarbstoffe (Sulfosäuren der Oxyazonaphtaline) nach der Badischen Anilin- und Sodafabrik 1057. 6. Anthracen und Anthracenderivate. Allgemeine Uebersicht derselben 1059. Anthracen nach Hardman und Wischin 1060. Carbazol nach Graebe und Knecht 1060. Anthrachinon nach E. Heinzemann 1061. Constitution desselben nach v. Pechmann 1062. Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachinonsulfonsäure nach Bourcart 1062. v. Perger und Dittrich 1062. Reduktion von Anthrachinonsulfonsäuren nach C. Liebermann 1063. Fabrikation des Alizarins nach W. H. Perkin 1063. nach Prudhomme 1071. nach A. 1071. Nitro- und Amidoalizarin nach Schunck und Roemer 1071. Alizarinblau nach G. Auerbach 1073. nach Graebe 1074. Blaue Farbstoffe aus Amido- und Nitroanthrachinon nach Przibram & Co. 1073. Anthracenviolet nach Proud'homme 1074. Trocknes Alizarin 1074. Geschichte der Krappfarbstoffe nach Rosenstiehl 1074. Absorptionsspectren des Alizarins nach Rosenstiehl 1074. Alizarinsulfosäure nach Graebe 1075. Dichte des Alizarindampfes nach Troost 1075. Reduktionswirkungen des Chrom-

chlorürs auf Alizarin etc. nach Dupuy 1075. Anthracenverbindungen der Chrysazinreihe nach Liebermann 1076. Constitution des Anthrarufins nach Liebermann 1076. Beziehungen zwischen Anthrapurpurin, Iso- und Flavopurpurin nach Morton 1077. nach Auerbach 1077. Diamidoanthrachinon nach v. Perger 1077. 7. Anhang zu den Theerfarben. Methylpyrogallussäure und Bildung des Pittakalls nach A. W. Hofmann 1077. Deutsches Kaiserblumenblau nach A. Graetzel 1079. Synthese des Chinolins aus Allylanilin nach W. Königs 1079.

γ) *Färberei, Zeugdruck und Bleichen.* Färben mit Purpurin nach G. Stein 1079. Aloëfarbstoff *(brun végétal)* nach Wattine-Delespierre 1080. Solid- oder Anthracenviolet nach Beyer 1080. Chromschwarz auf Wolle nach Reimann 1081. Färben mit rothen Azofarbstoffen nach Reimann 1083. mit Malachitgrün 1084. mit Anthracenblau nach G. Witz 1084. mit Alizarinblau nach Reimann 1085. Anilinschwarzfärben nach Delory 1086. Druck mit Anilinschwarz nach Witz 1086. Türkischrothfärberei nach Müller-Jacobs 1087. nach Warter 1088. nach Stein 1089 und 1090. nach Wuth 1090. Verwendung der Rhodanverbindungen in dem Zeugdruck nach Storck und Strobel 1090. Schwefelmetalle in der Färberei nach Balanche 1091. Brechweinstein zum Färben nach Reimann 1091. Glutine nach Bering 1091. Werth des Eiweisses für den Druck nach Cordillot 1093. Thao (Gelose) nach Husemann 1093. Arabisches Gummi nach Masing 1093. Mineral-Gummi nach Way 1093. Glanzstärke nach Heidingsfeld 1094. Bleichen von Baumwollgarn nach Weber-Jaquel 1094. Flüssigkeiten zum Bleichen nach v. Dienheim-Brochocky 1095. Bleichen von Jute nach Bidtel 1095. Maschine zum Bleichen nach Gebauer und Stegmeyer 1096. Selbstentzündung schwarzgefärbter Seide 1096. Hochdruck-Bleichkessel nach Bracewell 1096. Dampfapparat für ununterbrochenen Betrieb nach Cordillot und Mather 1096. Nachätzen der Walzen für Zeugdruckerei nach Dépierre 1096. *Literatur:* 1) Grandhomme, Die Theerfarbenfabriken in Höchst a/M. 1097; 2) The Textile Colourist 1097; 3) M. Reimann's Färber-Zeitung 1097; 4) Muster-Zeitung für Färberei 1097; 5) A. Kielmeyer, Die Entwickelung der Färberei 1097; 6) Reverdin und Nölting, Constitution des Naphtalins 1097.

Tinte und Aehnliches 1097. Alkalische Tinten nach A. Joly 1097. Farbstifte nach Faber 1098. Schwarze Tintenstifte 1098. Umdruckverfahren (Collographie, Hektographie etc.) 1099.

Fabrikation von Cellulose, Papier und Celluloïd 1099. Herstellung von Cellulose mittelst Calciumbisulfit nach Mitscherlich 1099. Bildung der Hydrocellulose nach Girard 1099. Verarbeitung von Holzabfällen zu Holzzeugmasse nach Kapp 1100. Herstellung von Holzstoff nach Kaempe 1101. Präpariren von Papier nach Kramer 1101. Wasserdichtmachen von Papier nach Felton 1102. Vulkanisirte Faser nach E. Savery 1102. Antichlor nach G. Lunge 1104. Vorgänge bei der Harzleimung des Papieres nach G. Lunge 1106. Erzeugung von Permanentweiss im Holländer selbst nach G. Lunge 1108. Festigkeit des Papieres der deutschen Standesämter nach E. Hartig 1109. Aschegehalt der englischen Zeitungspapiere nach H. Allen 1110. Erkennung der blauen Farbstoffe auf Papier nach Morell 1110. Einfluss des Papieres auf die Copien 1110. Zuführungsapparat für Raffineure nach Thode 1111. Papiermaschinen in Paris 1878 1111. Herstellung von Celluloïd nach Tribouillet 1111. *Literatur:* 1) Br. Dropisch, Holzstoff und Cellulose 1113.

VII. Gruppe.

Gerberei, Leimfabrikation, Firnissbereitung, Schmiermaterialien, Kautschuk und Guttapertja, Holzconservation.

(Seite 1114—1157.)

Gerberei 1114. Quebrachoholz nach Donath 1114. nach Fraude 1114. Garouille von *Quercus coccifera* 1114. Extraktion von Gerbstoff nach Mitscherlich 1116. Extrakt aus Gallen nach Vedova 1118. Wiedergewinnung von Gerbsäure aus dem Leder nach Cobley 1118. Bestimmung des Gerbstoffes nach Ostermeyer 1118. Knapp's Eisenleder nach Kathreiner 1118. Schnellgerberei nach Heinzerling 1121. Weissgerberei nach H. Putz 1123. Beschleunigung des Gerbprocesses nach E. Ador 1124. Künstliches Leder 1124. nach Micklewood, Friend und Rabley 1125. nach Floyd 1126. Härten und Wasserdichtmachen von Leder nach Seymour 1126. Eigelbsurrogat nach Jaques und Sauval 1126. *Literatur:* 1) Günther, Deutsche Gerber-Zeitung 1127.

Leimbereitung 1127. Surrogat für Hausenblase nach Sahlström 1127. Bereitung des Fischleims nach Danilewsky 1127. Untersuchung russischer Leimsorten 1128. Verhalten des Leims gegen Chromate nach Eder 1129. Wirthschaftliche Verhältnisse der Fabrikation von Leim und Gelatine nach G. Fischer 1129. Perlmutter- und Marmorimitationen aus Leim nach Ed. Fleck 1129.

Firnisse, Schmieröle und Kitt 1129. Oxydation ätherischer Oele nach Kingzett 1129. Colophonium nach C. Häussermann 1131. Bernstein nach Helm 1133. Harzöl nach Kelbe 1133. Harzähnliche Körper aus Abfallschwefelsäure der Petroleumreinigung nach Jenny 1134. Schmiermittel nach Crane 1135. Bitumen aus Asphalterde nach Boutigny 1135. Künstlicher Asphalt nach Gobin 1136. nach Daguzan 1136. Spirituslacke nach Werner 1136. Firnissfabrikation nach Schrader und Dumcke 1136, 1137. nach Barff 1137. Wagenlack mit Indulin 1137. Maschinenschmieröl nach Huth 1137. Chinesisches Trockenöl nach Busse 1137. Waffenöl nach Sonnenschein 1138. Anstrichfarben nach Méry 1138. Johnston's Graphitöl nach Wiese 1138. Prüfung von Schmierölen nach Albrecht 1139. nach Geissler 1146. Burstyn's Oelsäuremesser nach Kayser 1146. Metalinelagerschalen 1146. Mittel gegen Zerstörung der Schiffsböden nach Hannay 1147. nach Harvay 1147. Künstlicher Schiefer zu Schiefertafeln 1147. Wandtafelüberzug nach Christians und Reinhold 1147. Kitte für zahnärztliche Zwecke nach Rostaing 1148. Glycerinkitt nach O. Rost 1149. *Literatur:* 1) R. Kayser, Natürliche Asphalte 1150; 2) R. H. Thurston, Friction and Lubrication 1150; 3) Ed. Donath, Prüfung der Schmiermaterialien 1150; 4) M. Albrecht, Prüfung der Schmieröle 1150.

Kautschuk, Guttapertja, Elfenbeinimitationen (excl. Celluloïd) etc. 1150. Widerstandsfähigkeit des Kautschuks gegen Fette und Oele nach Schwanitz 1151. Kautschuktuch nach Abbott 1151. Kautschuküberzug auf Draht nach Menier 1151. Hartgummi nach Traun 1151. Poröser vulkanisirter Kautschuk nach Scherff 1152. Elastische Kautschukformen nach Ritschel 1152. Kautschuköl nach Dankwerth und Köhler 1152. Verwerthung von Kautschukabfällen nach Burghard, Rowlay und Salomonson 1152. Elfenbeinähnliche Masse nach Harrass 1153. Elfenbeinsurrogat aus Stärke nach Wolff 1154. Plastische Masse nach Hyatt 1154. Formmasse nach Hyatt 1154. *Preisfragen* 1155.

Holzconservation 1155. Zusammensetzung des Holzes nach Thomson 1155. Präpariren von Eisenbahnschwellen nach Jaques und Sauval 1156. Alte Eichenholzfarbe nach Schoen 1157. Schwarze Holzbeize nach Godeffroy 1157. Wasserdichter Ueberzug nach Borchardt und Rosenbach 1157.

VIII. Gruppe.

Leucht- und Heizstoffe.

a) Beleuchtung.

(Seite 1158—1225.)

Talg, Pflanzenfette und fette Säuren 1158. Verseifungsapparat nach L. Droux 1158. Destillationsprodukte der rohen Fettsäuren nach Cahours und Demarçay 1159. Stearinkerzen nach Trouchon 1159. Schmelzpunktbestimmungen von Fetten und Fettsäuren nach E. Buri 1159. Japantalg nach E. Buri 1160. Specifisches Gewicht von Fetten etc. nach H. Hager 1160.

Wachs 1161. Prüfung desselben nach M. Buchner 1161. nach Becker 1162.

Paraffin, Ozokerit, Ceresin, Mineralöl und Petroleum 1162. Theerschweel-Apparat nach Schulz 1162. Anwendung von Wasserdämpfen bei der Destillation von Flüssigkeiten nach L. Ramdohr 1163. Pyropissit nach H. Schwarz 1164. Natürliches Mineralwachs nach Clayton 1167. Ozokerit in Galizien nach Bachmann 1167. nach J. Grabowsky 1167. in Schottland nach Macadam 1167. Ozokerine und Virginia 1167. Bleichen von Erdwachs nach Fr. Redl 1167. Wirthschaftliche Verhältnisse der Mineralöl- und Paraffinindustrie nach Th. Oppler 1168. Eikosylen nach Lippmann und Hawliczek 1168. Spec. Gewicht des Paraffins nach Sauerlandt 1169. Paraffin als Exsiccator nach Liebermann 1170. Paraffin- und Mineralölindustrie Schottlands nach P. Huth 1170. der Provinz Sachsen 1171. Prüfung des Petroleums nach A. Wagner 1171. nach Albrecht 1173. nach Victor Meyer und Hörler 1175. nach Bernstein 1180. nach J. Biel 1182. nach Abel 1183. nach O. Brenken 1184. Möhringsöl nach Zängerle 1185. Prüfung des Petroleums nach Schottky 1186. nach Janke und A. Barth 1186. nach Skalweit 1186. Lagerräume für Petroleum nach V. Meyer 1186. Krystallisirte Produkte aus Petroleum nach Prunier und David 1187. Petroleum von Baku nach Albrecht 1189. Geschichte des Petroleums nach Strippelmann 1192. Galizisches Petroleum nach Jul. Noth 1192. Petroleumrückstände nach Crane und Moir 1192. Unterscheidung von leichtem Petroleum und leichten Theerölen nach Allen 1192. *Literatur:* 1) B. Hübner, Die Produkte der trocknen Destillation 1193; 2) Zeitschrift für die Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlen-Industrie 1194; 3) L. Strippelmann, Petroleum-Industrie Oesterreich-Deutschlands 1194; 4) H. Perutz, Industrie der Mineralöle 1194; 5) P. Schweitzer, A Lecture on Petroleum 1194.

Lampen (incl. Grubenlampen) und elektrisches Licht 1194. Petroleumlampen nach Kathreiner 1194. nach Sarre 1195. nach Schuster und Baer 1195. Lampendochte nach Vonbriel und Beck 1195. nach Schröder 1196. nach Haedecke 1196. nach Aarkrog 1196. Gruben- und Sicherheitslampen nach Odling 1196. nach Gildemeister und Kamp 1197. nach Craig und Bidder 1198. Erkennung von Grubengas nach Mallard und Le Chatelier 1198. Schlagende Wetter nach Cl. Winkler 1198. Unschädlichmachen des Grubengases nach Delaurier 1198. Literatur über elektrisches Licht 1199. Einfluss des elektrischen Lichtes auf die Theerfarben-Industrie nach Ph. Greiff 1199. Schwefelkohlenstofflampe nach H. Weidenbusch 1199. *Literatur:* 1) H. Fontaine, Eclairage à l'Electricité 1201; 2) Fontaine-Ross, Die elektrische Beleuchtung 1201; 3) Al. Bernstein, Die elektrische Beleuchtung 1201.

Gasbeleuchtung 1201. Leuchtgas aus Gasöl nach Riebeck 1201. Petroleumgasapparat nach Suckow & Co. 1203. Wassergas nach Lowe und Spring Dwight 1204. Wassergas und Carburiren desselben nach Strong 1211. Carburir-

verfahren des Gases nach Hoyer und Stadelmann 1213. nach Livesey und Kidd 1214. Kohlengas nach Evans 1214. nach Stephan 1215. nach Gara und l'Official 1215. nach Timoseeff 1215. Verbesserung und Ersparniss von Leuchtgas nach B. Liebich 1215. nach Lugo 1216. Luftgas nach Pellet 1216. Cyanverbindungen aus Rückständen der Gasbereitung nach Wilson 1216. Gasreinigung nach Kenyon 1216. nach Heaton 1216. nach Liebermann 1217. nach J. v. Quaglio 1217. Regeneration gebrauchten Kalkes nach Wilkinson 1217. Fuselöl der Melassebrennereien als Material zur Gaserzeugung nach H. Briem 1218. Darstellung von Acetylen nach Jungfleisch 1218. Gasregulatoren nach Meurlin etc. 1219. Gasbrenner nach Annell 1219. Füllmasse für Gasuhren nach Brünjes und Jacobsohn 1219. nach Brockhoff 1219. nach Göbel 1220. Veränderung einer eisernen Gasleitungsröhre nach K. Birnbaum 1220. Entzünden und Löschen von Gaslaternen nach L. Morff 1222. nach Klinkerfuess 1223. Gasanzünder nach Pickard 1224. *Literatur:* 1) Cl. Winkler, Untersuchung der Industriegase 1224; 2) W. Hempel, Analyse der Gase 1225.

Photometrie 1225. Erhöhung der Leuchtkraft der Flammen nach A. Panten 1225.

β) Brennstoffe, Heizanlagen und Zündrequisiten.

(Seite 1226—1274.)

Feste Brennstoffe 1226. Präpariren von Holz nach A. Ford 1226. Verwerthung von Torf nach Gercke 1226. Amiantkohle nach Roeher 1226. Braunkohlen der Rhön nach F. Sandberger 1226. Constitution der Steinkohle nach Guignet 1226. Bildung derselben nach E. Fremy 1228. Bedeutung der Steinkohle im Weltverkehr nach A. v. Studnitz 1228. Braunkohlenbriquettes nach L. Ramdohr 1228. Briquettes nach Ad. Gurlt 1230. nach C. Hilt 1230. nach H. Fischer 1231. Koksöfen nach Ströhmer und Scholz 1231. nach Galloway 1231. nach Dürre 1232. Explosionen in Kohlengruben (und Mühlen) nach W. Smith 1232. *Literatur:* 1) E. und K. Birnbaum, Die Torf-Industrie etc. 1232; 2) A. Gurlt, Bereitung der Steinkohlenbriquettes 1232; 3) Wiltshire, History on Coal 1233; 4) Thorpe, Coal, its History and Uses 1233.

Petroleum als Brennstoff 1233 Petroleumbrenner nach Schröder 1234.

Pyrometrie 1235. nach Müller 1235. nach v. Saintignon 1236. nach Grouven 1237. Zugmesser nach Büchner 1237. Gasbürette nach H. Bunte 1237. nach Olschewsky 1240. nach Weinhold 1240. Rauchgase in Retortenöfen nach F. Fischer 1240. Apparate zur technischen Gasanalyse nach Liebig 1240.

Oefen und Feuerungsanlagen 1240. Feuerung an Dampfkesseln nach Escherich und Meister 1240. Leistungsfähigkeit der Koksgeneratoren nach H. Bunte 1243. Verbesserungen der Generatoren nach C. Haupt 1245. nach Nöggerath 1247. Regenerativfeuerung nach Alb. Pütsch 1248. Generatorgasöfen nach Khern 1251. Gasgeneratoren von Juckes u. A. 1251. Mechanische Kesselfeuerung nach Carver 1251. Retortenöfen nach Laugner 1251. Verwendung von Brennstoffabfällen nach Ehrhardt 1251. Einwirkung der Koksschlacken auf feuerfeste Steine nach Kosmann 1251. Verdampfungsversuche und Ermittelung des wahren Heizwerthes nach C. Linde 1252. Halbgasfeuerung für Dampfkessel nach A. Hartmann 1253. Treppen- und Planroste nach Weinlig 1254. Beweglicher Rost nach Wackernie 1255. Roststäbe nach Neubolds 1256. Wechselfeuerung mit Rauchverzehrung nach Olschewsky 1256. Schüttelkipprost nach Haseloff 1257. Rauchverzehrer nach Wotruba 1257. nach F. Ringhoffer 1257. nach Schultz 1257. Brennwerthsbestimmungen nach F. Fischer 1257. nach Truhlsen 1257. nach Feller 1257. nach C. Voit 1258. Heizversuche im

Dampfkesselbetriebe nach F. Fischer 1258. Verdampfungsversuche nach Kobus 1258. nach Muenter 1258. Ausnutzung der Heizmaterialien durch die Zimmeröfen nach F. Fischer 1259. Centralheizung von Stadttheilen nach Birdsill-Holly 1262. Heisswasserheizung nach Meyer 1264. Ventilationsmantelofen nach Täubrich 1264. Regelung der Wärmeabgabe bei Dampföfen nach H. Fischer 1264. Centralluftheizung nach Hauber 1264. Dampfwasseröfen nach H. Fischer 1264. Licht- und Schattenseiten der gebräuchlichsten Heizmethoden nach Intze 1264. Versuchsstation zur Prüfung von Brennstoffen und Heizanlagen in Hannover 1266. *Literatur:* 1) H. Bunte, Bericht der Heizversuchsstation München 1266; 2) F. Steinmann, Bericht über die Gasfeuerungen 1267; 3) J. Denfer, Die Dampfkessel 1267.

Zündrequisiten 1268. Apparat zum Anzünden von Brennmaterial nach E. Nienstädt 1268. Kohlenanzündepasta nach E. Nienstädt 1269. Massirungsmaschine für Phosphorzündhölzer nach C. Beck 1269. nach E. Sebold 1270. Giftfreie Zündhölzer nach v. Sudheim und Köppen 1270. Farbige Salonzündhölzer nach Kielmeyer 1271. Vergiftungen durch schwedische Zündhölzer nach Th. Husemann 1272. Zündwaarenfabrikation in der Schweiz 1272. Deutsche Zündholzindustrie nach Hammacher 1273. nach C. Buz 1274.

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Aluminium.

Cl. Winkler[1]) erstattete einen Bericht über das Aluminium auf der Pariser Industrieausstellung des Jahres 1878[2]). Die Entwicklungsgeschichte der Aluminiumindustrie ist eine so kurze, dass die heutige Generation, welche sie ja mit durchlebt hat, dieselbe vollkommen zu überblicken vermag. Die drei Weltausstellungen aber, welche die französische Hauptstadt seit dem Erstehen einer fabrikmässigen Gewinnung des Aluminiums gesehen, bilden gewissermaassen Marksteine in dieser Geschichte; denn sie waren es, welche uns in nahezu gleichen Intervallen ein Bild von deren Wandlung vor Augen führten. Wir begegnen im Jahre 1855 im *Palais de l'Industrie* zum ersten Male einem grössern Barren des wunderlichen Erdmetalles, des „Silbers aus Lehm", wie man es überschwänglich genannt hatte[3]). Wir treffen es im Jahre 1867 auf dem *Champ de Mars*[4]) in verarbeiteter Gestalt an und sehen die mannigfachen Schwierigkeiten, welche seine Massendarstellung, seine Reinigung, seine Formgebung mit sich brachten, in der Hauptsache überwunden; es tritt uns bereits als Guss, als Blech und Draht, als Folie, als geformte Waare im polirten, ciselirten, gelöthbeten Zustande entgegen, wie sich denn auch seine wichtigste Legirung, die Aluminiumbronze, zum ersten Male und in verschiedenartiger Gestaltung vorfand. Und heute, nach abermaligem Ablauf eines Decenniums, zeigt die Pariser Weltausstellung 1878 eine gewisse Reife der Aluminiumindustrie. Es sind nicht mehr, wie ehemals, Einzelerzeugnisse, denen wir begegnen, Raritäten, welche die Verarbeitungsfähigkeit des Aluminiums zeigen oder seine zukünftige Verwendbarkeit andeuten

1) Cl. Winkler, Dingl. Journ. 230 p. 159; Deutsche Industriezeit. 1878 p. 476; Industrie-Blätter 1878 Nr. 47 p. 427; Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 50 p. 426.

2) Jahresbericht 1878 p. 1.

3) Jahresbericht 1856 p. 1.

4) Jahresbericht 1867 p. 7.

sollen, sondern was geboten wird, ist wirkliches Fabrikat, in regelrechtem Turnus hergestellt, Handelswaare mit laufendem Begehr und zum Theil von hoher Vollendung. Diese Thatsache beweist, dass man über die Entwicklungsfähigkeit der Aluminiumfabrikation zu früh den Stab gebrochen hat. Freilich hat diese Industrie nicht im Entferntesten den Aufschwung genommen, den man ihr dereinst prophezeihte; denn nur zu bald war die unterste Grenze der Darstellungskosten erreicht und das Aluminium ist nach wie vor das theure chemische Edukt eines zwar in unbegrenzter Menge von der Natur dargebotenen, aber nur schwer verarbeitbaren Rohmaterials geblieben. Dass es sich aber, trotz seines verhältnissmässig hohen Gestehungspreises, allgemach ein festes Absatzgebiet eroberte, ist zweifellos ein Beweis dafür, dass man seine Eigenschaften zu schätzen beginnt und für manche Zwecke seine Anwendung derjenigen anderer billigerer Metalle vorzieht. Ursache hiervon ist, nächst seinem angenehmen Aeussern, die hervorstechendste und originellste seiner Eigenschaften, seine grosse Leichtigkeit, welche in gewissen Fällen die Concurrenz anderer Metalle völlig unmöglich macht. Berücksichtigt man diese Leichtigkeit, erwägt man, dass das Aluminium in Folge derselben etwa die dreifache Ausgiebigkeit des Eisens, Kupfers, Messings, Neusilbers, die vierfache des Silbers hat, so wird auch sein Preis dem Consumenten zwar noch hoch, aber doch nicht so übermässig erscheinen, wie beim ersten Vergleich mit den Preisen anderer Metalle.

So wie Frankreich das Verdienst gebührt, das Wöhler'sche Verfahren der Aluminiumdarstellung in grossem Maassstab übertragen und eine eigentliche Fabrikation dieses Metalles ins Leben gerufen zu haben, so scheint auch für diese Fabrikation selbst der französische Boden der einzig günstige zu sein. Denn die englische Aluminiumfabrik von J. L. Bell und Co. in *Washington* bei *Newcastle-on-Tyne* vermochte nicht zu prosperiren und ist seit etwa 5 Jahren wieder eingegangen, die deutsche Aluminiumfabrik von J. F. Wirtz und Co. in Berlin (S. O. Annenstrasse 54) dagegen wol nie wirklich zu gedeihlicher Entwicklung gekommen. In Frankreich ist es gegenwärtig die grosse chemische Fabrik von H. Merle und Co. in Salindres bei Alais (Vertreter Ch. Collin, 15, *rue de Quincampoix* in Paris), welche die Darstellung, und die *Société anonyme de l'Aluminium* (P. Morin) in Nanterre, Seine (Aktienkapital 800,000 Frcs.), welche die Verarbeitung von Aluminium zu Handelsgegenständen betreibt. Beide Firmen waren auf der vorjährigen Weltausstellung vertreten; Merle und Co. führten Aluminium in Masse als stattliche Aufschichtung von grossen Barren vor, während die *Société anonyme* zu zeigen bestrebt war, wie bedeutende Fortschritte man hinsichtlich der Bearbeitung dieses Metalles gemacht hat — Fortschritte, welche übrigens auch auf eine erhebliche Verbesserung der Qualität desselben schliessen lassen. Ohne solche würde es nicht möglich gewesen sein, jene Rollen haarfeinen glänzenden Drahtes, jene prächtigen Bleche von grosser Dünne herzustellen. Auch geprägtes Aluminium in grösseren Medaillen und in Stücken von genau

1 Grm. Gewicht fanden sich vor, wie man denn die Leichtigkeit des Aluminiums dadurch veranschaulicht hatte, dass man auf einer Wage fünf Aluminiumschlüssel verschiedener, aber beträchtlicher Grösse einem eisernen Schlüssel gegenüber legte, wobei letzterer sich noch immer als schwerer erwies. Die dem Aluminium eigene bläulichweisse Farbe und sein hoher Glanz zeigten sich bei dieser Ausstellung auf das Vortheilhafteste, wie sich dem Aeussern desselben beim Vergleich mit Zinn oder Zink eine gewisse Noblesse nicht abstreiten lässt. Diesen Eindruck empfängt man auch beim Besuche des Verkaufslokals im *Maison de l'Aluminium* in Paris, *Boulevard Poissonnière* 21, demselben Gebäude, in dessen Hofe die *Société anonyme de l'Aluminium* ihr Geschäftsbüreau hat. Hier kann man verschiedene, zum Theil allerliebst aussehende Gegenstände aus reinem Aluminium sowol, wie aus Aluminiumbronze zu mässigem Preise erwerben, vom einfachen Fingerhut oder Federhalter an bis zum vollständigen Tafelservice. Allerdings scheinen die wirklich schön ausehenden, goldfarbigen, trefflich gearbeiteten und namentlich billigeren Gegenstände aus Aluminiumbronze sich bedeutend grössern Absatzes zu erfreuen, als die aus reinem Aluminium gefertigten, welche letzteren noch immer mehr oder minder als Curiositäten betrachtet werden und verhältnissmässig theurer sind[1]). Der Kauflustige wiegt sie wol staunend in der Hand, legt sie aber nach Nennung des Preises häufig wieder bei Seite. Nur kleinere Gegenstände, darunter hübsche Flechtereien aus Aluminiumdraht, scheinen viel gekauft zu werden.

Allgemein üblich ist, in Paris wenigstens, die Verwendung des Aluminiums zur Herstellung von Fassungen für Fernröhre und Operngläser geworden. Erzeugnisse dieser Art, wie man sie z. B. bei Clermont (104 *rue du Temple*), bei Lemaire (23 und 26, *rue Oberkampf*), bei L. Fischer (7, *rue de la Paix*) und vielen Anderen findet, sind nach Arbeit und Aussehen oft von bewundernswerther Schönheit und zeigen recht deutlich, welche Effekte man mit diesem Metall erreichen kann. Trotzdem lässt sich diese Art der Verwendung des Aluminiums von Seiten der Optiker und Mechaniker nicht als die glücklichste bezeichnen. Viel rationeller und dankenswerther würde es sein, wenn man sich in deren Werkstätten bemühen wollte, das niedrige specifische Gewicht des Aluminiums auszunutzen und das Metall namentlich zur Anfertigung von Waagebalken zu verwenden. Waagebalken aus Aluminiumbronze begegnet man seit einigen Jahren öfters; aber sie haben, was Leichtigkeit anbetrifft, kaum einen Vortheil vor Messing. Der Mechaniker Sartorius in Göttingen war der Erste, der überaus

1) Es kosten daselbst z. B. Suppenlöffel von Aluminiumbronze je nach Grösse 10½ bis 13 Frcs. pro Stück, Kaffeelöffel 14,40 bis 24 Frcs. pro Dutzend. Von Aluminiumgegenständen sind Fingerhüte (zu 1,20 Frcs.) während der Ausstellungszeit in bedeutenden Mengen verkauft worden. Eine Specialität des Geschäftes sind Uhren mit Gehäuse von Aluminiumbronze.

Die Red. der Deutschen Industriezeitung.

leichte und unveränderliche Waagebalken aus nahezu reinem, mit nur 4 Proc. Silber versetztem Aluminium anfertigte; doch scheint er wenige Nachfolger gefunden zu haben. Auf der vorjährigen Pariser Ausstellung liess sich nur eine einzige Waage mit Balken aus reinem Aluminium ausfindig machen. Dieselbe war von A. Collot (8, *boulevard de Montrouge* und 28, *boulevard d'Enfer*) ausgestellt, und zwar war ihre Tragkraft zu 100 Grm., ihre Empfindlichkeit zu 0,1 Milligrm., ihr Preis zu 2000 Frcs. angegeben. Die Ursache davon, dass man das Aluminium so selten von Mechanikern verwendet findet, ist theils im Preise des Metalles und seiner ungewohnten Bearbeitung, theils im Vorurtheil, besonders aber wol in dem Umstande zu suchen, dass sich Niemand auf das Giessen desselben versteht. Denn bekanntlich greift flüssiges Aluminium die gewöhnlichen irdenen Schmelzgefässe an, reducirt daraus Silicium und wird dadurch grau und brüchig — ein Uebelstand, der sich nur vermeiden lässt, wenn man Kalktiegel anwendet, oder wenn man den irdenen Tiegeln ein Futter von Kohle oder besser von heftig geglühter Kryolith-Thonerde giebt. Wenn sich Jemand mit der Lieferung von Aluminiumrohguss befassen wollte, so liesse sich erwarten, dass jenes Leichtmetall allmälig Eingang in die Werkstätten der Mechaniker finden würde. Die Preise der *Société anonyme de l'Aluminium* stellen sich nach deren neuestem Tarif für 1 Kilo wie folgt:

Aluminium.	
Barren	130 Frcs.
Blech 0,5—0,1 Millim. .	135—160 „
Draht 2,0—0,3 „ .	170—200 „
Aluminiumbronze (10 Proc. Al.).	
Barren	18 Frcs.
Blech 2,0—0,5 Millim. .	24—30 „
Draht 7,0—1,0 „ .	28—39 „

Nächst der Aluminiumbronze, dieser anerkannt schönen, selbst in der Glühhitze nicht anlaufenden, sondern sich goldgelb giessenden Legirung, welche sich einer ziemlich ansehnlichen Verwendung erfreut, sind es namentlich die Legirungen des Aluminiums mit Silber, welche Beachtung verdienen. Dieselben scheinen zum Theil vorzügliche Eigenschaften zu besitzen, höchst bearbeitbar und wenig veränderlich zu sein, und aus diesem Grunde wäre es sehr zu wünschen, dass man ihrer Darstellung und Verarbeitung erhöhte Aufmerksamkeit zuwendete [1]). —

Ueber die Verwendung des Aluminium theilt C. Bamberg im Auftrage des Fachvereins Berliner Mechaniker und Optiker [2]) Folgendes mit. Aluminium wird auch in Berlin seit einer Reihe von Jahren,

1) Johnson, Mathey und Co. in London hatten in Paris (1878) geprägte Stücke aus einer Legirung von 98 Proc. Aluminium und 2 Proc. Nickel ausgestellt, welche zu Scheidemünzen empfohlen wird.

2) C. Bamberg, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 34.

soweit seine physikalischen Eigenschaften die Verwendung wünschenswerth machen, zu allen möglichen Instrumenten oder Instrumententheilen verwendet. So werden seit ca. 6 Jahren Spiegel-Sextanten für Seegebrauch (von Häcke, Wrangelstr. 109), Waagebalken, Fassungen für Magnetsysteme zu magnetischen Studien, überhaupt Instrumente und Apparate, für welche das niedrige specifische Gewicht des Aluminiums beachtenswerthe Vortheile bietet, daraus hergestellt. Gewöhnlich wird für Bleche und Röhren reines Aluminium, für Gussstücke aber eine Legirung von 4 bis 6 Proc. Silber verwendet, welche die Gussformen gut ausfüllt und auch genügend dicht wird. Stückradt in Berlin, Johanniterstr. 8, ist es ohne sonderliche Mühe gelungen, auch aus reinem Aluminium Balken zu ziehen für feine Waagen, für Gewichte unter 1 Grm. bis 0,01 Milligrm., die er für die kaiserl. Normal-Eichungs-Commission in Berlin und für die internationale Maass- und Gewichts-Commission zu Paris ausgeführt hat. Abgesehen von dem hohen Preis des Metalles, schliessen aber auch viele seiner physikalischen Eigenschaften die allzuhäufige Verwendung aus, so die geringe Festigkeit, das ziemlich bröcklige Gefüge, die ungünstigen Reibungsverhältnisse etc., in welchen Eigenschaften es viel Aehnlichkeit mit Zink hat. Ausserdem ist das Löthen des Aluminiums, soweit Bamberg bekannt, ein noch unvollkommen gelöstes Problem; wenigstens sind die nach den bekannteren Löthmethoden hergestellten Verbindungen wenig Vertrauen erweckend. Es werden also der Verwendung des Aluminiums, selbst wenn es billiger werden sollte, immerhin nicht allzuweite Schranken gesetzt bleiben. Eine häufigere Verwendung dürfte verschiedenen Bronze-Legirungen des Aluminiums zu wünschen sein, allerdings nicht für die Fälle, wo ein geringes Gewicht erzielt werden soll. Die geringe Oxydirbarkeit einzelner Legirungen in Verbindung mit grosser Dichtigkeit und Härte bei immerhin noch beträchtlicher Zähigkeit, so dass sie sich noch zu Blechen und Draht auswalzen lassen, geben ein ganz vorzügliches Material ab, beispielsweise für Federn, wenn die Verwendung von gehärtetem Stahl wegen des leichten Rostens oder, wegen seiner magnetischen Eigenschaften ausgeschlossen ist. Schliesslich sei noch erwähnt, dass der Aluminium- und Aluminiumbronze-Fabrikant Franz Schultze[1]), Berlin, Naunynstr. 36 (jetzt 65?) seit ca. 10 Jahren Aluminiumlegirungen aller Art mit Gold, Silber, Kupfer, sowie reines Aluminium in allen Formen, Blech, Draht etc. liefert und namentlich auch ganz vorzüglichen Aluminiumguss mit geringem Silberzusatz nach eingesendeten beliebigen Modellen ausführt. — E. A. Wilde[2]) will (E. P.) Aluminium darstellen durch Zusammenschmelzen von Alaun mit Blei und einem Flussmittel und Abscheidung des Aluminiums aus der erhaltenen Legirung (durch welche Mittel ist nicht angegeben! D. Red.). —

1) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 2.
2) E. A. Wilde, Dingl. Journ. 231 p. 480.

Magnesium.

Nach einem E. P. vom 3. Juli 1878 (Nr. 2658) will Thomas Heskin[1]) (in Preston) dasselbe dadurch darstellen, dass er durch geschmolzenes Chlormagnesium Kohlenoxyd und Wasserstoffgas, entweder jedes der Gase für sich oder beide gemeinschaftlich leitet. Das Gemenge der beiden Gase (Generatorgas) wird in bekannter Weise aus glühenden Kohlen und Wasserdämpfen erzeugt. (Dass die bekannte Eigenschaft des Magnesiums, Kohlenoxyd unter Kohleabscheidung zu zerlegen: $Mg + CO = MgO + C$ der Ausführung von Heskin's Verfahren unübersteigbare Schwierigkeiten bereiten wird, scheint der Urheber des Verfahrens nicht bedacht zu haben. D. Red.)

Barium.

Jul. Donath[2]) bespricht die Darstellung des Barium's[3]) aus Bariumamalgam. Das nach Crookes durch Kochen einer Lösung von Chlorbarium mit Natriumamalgam enthaltene Bariumamalgam hinterlässt nach der Destillation keineswegs reines Barium, sondern nur ein bariumreiches Amalgam, welches 62—77 Proc. Quecksilber enthalten kann. Schon Bunsen erwähnt, dass das durch Elektrolyse des wässerigen Chlorbariums oder Chlorcalciums an der amalgamirten Platinelektrode auftretende Barium-, bez. Calciumamalgam auch nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrome hartnäckig Quecksilber zurückhält. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird auch die Methode von S. Kern, Erhitzen von Bariumoxyd und Jodbarium mit Natrium, Ausziehen mit Quecksilber und Destilliren, kein besseres Resultat ergeben. Alle Angaben über silberweissen Metallglanz des Bariums beziehen sich offenbar auf das Amalgam. Das reine Barium, wie es von Bunsen und Matthiessen durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides erhalten wurde, ist bronzefarbig. Diese Farbe zeigen allerdings zuweilen die oberflächlichsten Schichten des bariumreichen Amalgams, welche unter Einwirkung einer sehr hohen Temperatur entquickt wurden, doch sind auch solche Partien des Amalgams im Innern grau und hinterlassen in Wasser beträchtliche Mengen von Quecksilber.

Norwegium.

Tellef Dahll[4]) fand in reinem Kupfernickel aus Kragerö (Norwegen) ein neues Metall, das er Norwegium (Ng) nannte. Es ist

1) Thomas Heskin, E. P. Nr. 2658. (Auch Chem. Zeit. 1879 Nr. 30 p. 397.)

2) Jul. Donath, Wien. Anzeig. 1879 p. 109 und 110; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 745; Chem. Centralbl. 1879 p. 386.

3) Vergl. die früheren Mittheilungen über die Herstellung des Bariums von H. Davy, R. Bunsen, Matthiessen, W. Crookes und S. Kern, Jahresbericht 1875 p. 1—3; von E. Frey, Jahresbericht 1877 p. 6.

4) Tellef Dahll, Chemic. News 1879 XL Nr. 1025 p. 25; Monit. scientif. 1879 Nr. 452 p. 896; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1731; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 37 p. 331.

weiss, dem Kupfer ähnlich, schmilzt bei 350° C. und hat ein spec. Gew. von 9,441. Sein Aequivalent scheint 145,9 zu sein. Es bildet ein braunes Oxyd mit 9,879 Sauerstoff, das sich mit Soda oder Cyankalium sehr leicht reducirt. Seine Auflösung in Salzsäure ist grün, in Salpetersäure blau, in Schwefelsäure farblos; Kali, Ammoniak und kohlensaures Natron fällen daraus ein schön grünes Hydrat, das sich im Ueberschusse blau auflöst. Schwefelwasserstoff fällt ein braunes Schwefelmetall, das in Schwefelammonium unlöslich ist. Das Oxyd schmilzt zu einer grauen Schlacke und färbt Perlen von Borax und Phosphorsalz schön blau. Das Metall kocht, auf Kohle geschmolzen, und giebt einen gelbgrünen Beschlag. Es ist auch in einem Arsenkiese von Saetersdalen nachgewiesen.

Decipium.

Delafontaine[1]) fand bei seiner Untersuchung über die Erden des Samarskits von Nordcarolina ein neues Metall, welches er Decipium nennt (von *decipere*, täuschen). Dieses Metall, welches übrigens die den Cerit- und Gadolinitmetallen gemeinsamen Eigenschaften besitzt, bildet ein Oxyd, dessen Aequivalent ungefähr 122 für die Formel DpO (oder besser $Dp_2O_3 = 366$) ist. Es hat von dem Didymoxyd noch nicht hinreichend scharf getrennt werden können, um zu entscheiden, ob seine Farbe weiss ist. Seine Salze sind farblos. Das Acetat krystallisirt sehr leicht und scheint weniger löslich zu sein als das des Didyms, löslicher als das des Terbiums; das Kalium-Decipiumsulphat ist wenig löslich in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulphat, aber leicht in Wasser. Das Nitrat giebt ein Absorptionsspectrum, welches im Indigo und Blau mindestens 3 Streifen zeigt. Um diese besser zu sehen, muss man sich des Sonnenlichtes bedienen. Der am meisten brechbare Streifen ist ein wenig breiter als der des Philippiums oder als *m* des Didyms; er ist ziemlich dunkel; sein Mittel entspricht ungefähr einer Wellenlänge von 416; er befindet sich nahezu in der Mitte des Raumes zwischen *G* und *H* von Fraunhofer, doch etwas näher nach *G*. Weder das Didym noch das Terbium zeigen einen Absorptionsstreifen in dieser Gegend. Derjenige, welcher das Terbium charakterisirt, ist kaum so breit. Er erscheint mehr nach rechts gerückt und liegt der Grenze des sichtbaren Spectrums so nahe, dass es einer sehr intensiven Beleuchtung mit Sonnenlicht bedarf, um ihn wahrzunehmen. Der zweite Absorptionsstreifen des Decipiums ist schmäler und intensiver; er erscheint in dem weniger brechbaren Blau; seine Mitte entspricht etwa der Wellenlänge 478. Er befindet sich fast an derselben Stelle wie einer der Didymstreifen; aber seine Intensität ist im Vergleiche bedeutend stärker.

1) Delafontaine, Compt. rend. LXXXVII p. 632; Monit. scientif. 1878 Nr. 444 p. 1392; Chemic. News 1878 XXXVIII p. 223; Journ. f. prakt. Chemie XIX p. 48; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 364; Chem. Zeit. 1878 Nr. 49 p. 518; Chem. Centralbl. 1878 p. 801.

Endlich beobachtet man noch weiter nach links nahe an der Grenze zwischen Blau und Grün ein sehr deutliches Minimum von Transmission, welches wohl durch das Zusammentreffen zweier nicht scharf begrenzter Streifen herrühren kann; doch ist es dem Verf. nicht gelungen, dieselben zu trennen. Der Verf. stellt schliesslich die Erden zusammen, welche er in dem Samarskit von Nordcarolina beobachtet hat:

Erden:	*Farbe:*	*Aequivalent:*	*Charakter. Absorptionsstreifen in λ:*
Yttererde	Weiss	YO = 74 (Delafontaine)	Keiner
Erbinerde	Rosa	ErO = 130 (Bunsen, Glève)	520—522
Terbinerde	Orange	TbO = 114—115 (Delaf., Marignac)	400 ca.
Philipperde	Gelb	PpO = 90 ca. (Delafontaine)	449 ca.
Deciperde	Weiss (?)	DpO = 122 ca. (ders.)	416
Thorerde	Weiss	Tho = 267,5 (ders.)	Keiner
Didymoxyd	Bräunlich	DiO = 112—114 (Marignac, Glève)	572—577
Ceroxyd	Blassgelb	—	Keiner

Die Aequivalente einiger dieser Metalle zeigen untereinander bemerkenswerthe numerische Relationen:

Yttrium	58
Philippium	74 oder $58 + 2 \times 8$
Terbium	98 oder $58 + 5 \times 8$
Decipium	106? od. $58 + 6 \times 8$
Erbium	114 oder $58 + 7 \times 8$

Betrachtet man die hier genannten Metalle als dreiatomig, so würde die Differenz 12 oder ein Vielfaches davon sein anstatt 8.

Samarium.

Vor einiger Zeit wurden mehrere Absorptions- und Emissionslinien einer an Didym reichen Erde aus dem Samarskit beschrieben, welche einem neuen Elemente anzugehören schienen. Das Spectrum liess erkennen, dass in der Erde auch noch Decipium vorhanden war. Es ist Lecoq de Boisbaudran[1]) jetzt gelungen, durch fractionirte Fällung mit Ammoniak eine didymfreie Substanz zu erhalten, deren Absorptionsspectrum hauptsächlich durch zwei Banden in Blau $\lambda = 480$ und 463,5, die Bande 417 und die Bande 400,75 charakterisirt ist, und sich von dem Spectrum des Decipiums unterscheidet. Diese Thatsachen scheinen dem Verf. unzweifelhaft für die Existenz eines neuen Elementes zu sprechen, das er Samarium nennt.

Barcenium.

J. Mallet[2]) (Prof. a. d. *Virginia University*, U. S.) fand in einem mexikanischen Minerale ein neues Metall, welches er Barce-

1) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. LXXXIX p. 212; Chem. Centralbl. 1879 p. 578.
2) J. Mallet, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 15 p. 132.

nium nannte. Die Angaben über seine Eigenschaften sind vorläufig äusserst spärlich: „es hat ein spec. Gewicht von 5,3, ist schwarz, feinkörnig, porös, undurchsichtig und erdig.“

Gallium[1]).

Die im vorigen Jahre beschriebene Methode der Darstellung von Gallium[2]) ist von E. Jungfleisch und Lecoq de Boisbaudran[3]) etwas modificirt worden. Die Blende wird verbrannt und das so erhaltene Zinkoxyd in einer unzureichenden Menge Schwefelsäure gelöst. Der Rückstand, der Gallium (und Indium) enthält, wird in Schwefelsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und aus dem Filtrat das Schwefelzink durch theilweise Neutralisation mit kohlensaurem Natron gefällt. Aus dem Filtrat fällt man durch eine verdünnte Lösung von Schwefelnatrium Indium und Gallium gleichzeitig mit Zink, während Aluminium und Eisen in Lösung bleiben, welche nicht sauer werden darf, was an der dunklen Färbung des Niederschlags zu erkennen ist und verhütet werden muss. — J. Regnauld[4]) studirte den Einfluss des physikalischen Zustandes des Galliums auf sein elektrochemisches Verhalten.

Scandium.

L. F. Nilson[5]) stellte aus der Ytterbinerde ein neues Element dar, für welches er den Namen Scandium vorschlägt, um anzudeuten, dass das Element in dem Gadolinit und Euxenit vorkommt, welche Mineralien bis jetzt nur in Scandinavien aufgefunden worden sind. Bezüglich der chemischen Eigenschaften giebt der Verf. vorläufig nur an, dass es eine weisse Erde giebt, deren Lösungen keine Absorptionsbanden zeigen, dass die geglühte Erde durch verdünnte Salpetersäure selbst beim Erhitzen nur langsam, durch Salzsäure rascher angegriffen wird, dass sie sich vollständig durch Oxalsäure aus salpetersaurer Lösung fällen lässt, dass dieses Salz sich leicht bei derjenigen Temperatur, bei welcher sich das Ytterbiumnitrat nur unvollkommen in Subnitrat verwandelt, vollständig zersetzt, dass sie mit Schwefelsäure ein

---

1) Jahresbericht 1876 p. 1; 1877 p. 7; 1878 p. 4.

2) Jahresbericht 1878 p. 4.

3) E. Jungfleisch und Lecoq de Boisbaudran, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 2 p. 50; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. (276 und) 382; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 23 p. 206.

4) J. Regnauld, Compt. rend. LXXXVI p. 1457; Chem. Centralbl. 1878 p. 561.

5) L. F. Nilson, Compt. rend. LXXXVIII p. 645; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1013 p. 184; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 554; Dingl. Journ. 232 p. 282; Archiv der Pharm. IX Nr. 6 p. 557; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 20 p. 176; Chem. Zeit. 1879 Nr. 21 p. 268; Chem. Centralbl. 1879 p. 355.

Salz giebt, welches bei höheren Temperaturen ebenso unveränderlich ist wie die Salze der Gadolinit- und Ceriterden und dass sich das Sulfat wie die der letzteren durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak vollständig zersetzen lässt. Das Atomgewicht des Scandiums, berechnet für die Formel ScO der Erde, ist kleiner als 90, weil die reinste bis jetzt untersuchte Erde immer noch etwas Ytterbium enthält. Obgleich es wohl verfrüht wäre, schon jetzt über die Affinitäten des neuen Elementes sowie über dessen Platz unter den übrigen Elementen zu discutiren, so hält Verf. es doch für angemessen auf Folgendes hinzuweisen. Da das Scandiumnitrat sich in der Wärme so leicht zersetzt, dass durch 13- bis 21maliges Erhitzen fast völlig reine Ytterbinerde erhalten werden konnte, während die Scandinerde sich vollständig in den unlöslichen Rückständen absetzt, so erscheint es nicht möglich, dass das Oxyd die Formel ScO hat. Diese Erde kann nicht zur Gruppe der Gadoliniterdmetalle gehören, denn die Nitrate dieser Metalle zersetzen sich um so leichter, je höher das Atomgewicht ist, und die Basicität dieser Erden ist um so grösser, je geringer das Atomgewicht ist. Es bleibt daher für die Scandinerde nur die Formel ScO_2 übrig und das Scandium muss dann unter die 4atomigen Metalle gesetzt werden. Sein Platz wird wol zwischen Zinn und Thorium zu suchen sein und sein Atomgewicht zwischen 160 und 180 liegen.

Philippium.

M. Delafontaine[1]) fand bei seinen Arbeiten über den Samarskit, welche er seit mehreren Jahren fortsetzt, eine vierte Erde aus der Yttriumgruppe, welche gelb wie die Terbinerde ist, aber ein niedrigeres Aequivalent hat[2]). Seine Arbeiten über die Gadoliniterden hatten ihn schon früher zu dem gleichen Schlusse geführt, doch konnte er denselben wegen der Zerstörung seines Laboratoriums bei dem Brande von Chicago nicht ausser allen Zweifel stellen. Da diese neue Erde in Bezug auf ihre Farbe und ihr Moleculargewicht zwischen der Ytter- und Terbinerde steht, so war es natürlich, zunächst anzunehmen, dass sie ein Gemenge aus beiden sei; allein die zahlreichen Versuche, welche er seit der Veröffentlichung seiner ersten Mittheilung ausgeführt hat, haben ihn überzeugt, dass dies nicht der Fall sein kann, und namentlich nachdem Soret das Absorptionsspectrum des Erbiums und die Spectren der übrigen Erdmetalle von Neuem studirt hat, konnten ihm an der

---

1) M. Delafontaine, Compt. rend. LXXXVII p. 559; Chemic. News 1878 XXVIII Nr. 987 p. 202; 989 p. 223; Journ. f. prakt. Chemie 1879 XIX p. 47; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 363; Monit. scientif. 1879 Nr. 444 p. 1386; Chem. Zeit. 1878 Nr. 47 p. 496; Chem. Centralbl. 1878 p. 738.

2) Polemische Bemerkungen gegen L. Smith (in St. Louis) von Delafontaine siehe Compt. rend. LXXXVII p. 600; Chemic. News XXXVIII Nr. 989 p. 231; Monit. scientif. 1878 Nr. 444 p. 1389; Chem. Centralbl. 1878 p. 770; vergl. ferner Brown, Chemic. News 1878 XXXVIII Nr. 993 p. 267.

Richtigkeit seiner Annahme keine Zweifel mehr übrig bleiben. Er erklärt deshalb diese Erde für das Oxyd eines neuen Metalles, welches er zu Ehren seines Wohlthäters Philippe Plantamour aus Genf Philippium (Pp) nennt. Nimmt man an, dass die Philipperde ein Protoxyd ist, so liegt ihr Aequivalent zwischen 90 und 95 (YO = 74,5, TbO = 114). Eine genauere Bestimmung ist zur Zeit nicht möglich. Die Metalle des Cerits und des Gadolinits verhalten sich ähnlich wie die fetten Körper oder die Alkohole der fetten Reihe: Im reinen Zustande sind sie genau zu charakterisiren, aber es ist beinahe unmöglich, sie vollständig von einander zu trennen, und die Schwierigkeit wird um so grösser, wenn ihre Zahl auf 5 oder 6 steigt. Man hat bis jetzt noch kein Mittel, festzustellen, ob die Philipperde völlig frei von Yttererde ist, obgleich es möglich ist, die Beimengung der letzteren sehr zu reduciren; Erbinerde und Philipperde halten einander mit einer solchen Zähigkeit fest, dass eine scharfe Scheidung beider bis jetzt noch nicht gelungen ist. Das Philippiumformiat krystallisirt mit der grössten Leichtigkeit sowol beim Abkühlen als auch bei der freiwilligen Verdunstung seiner Lösung in kleinen rhomboidalen glänzenden Prismen, welche weniger leicht löslich als das Yttriumformiat sind. Letzteres setzt sich in Warzen aus seiner syrupdicken Lösung ab; das Terbiumformiat ist wasserfrei und in 30,35 Th. Wasser löslich; das Natriumterbinat ist in einer ungesättigten Lösung von Natriumsulphat kaum löslich; die entsprechende Philippiumverbindung löst sich dagegen leicht. Letzteres Verhalten hat Verf. zur Trennung beider benutzt. Das Philippiumoxalat ist in Salpetersäure mehr löslich als das entsprechende Terbiumsalz, aber weniger als das Yttriumsalz. Das Philippiumnitrat färbt sich dunkelgelb, wenn man es schmilzt, während die Nitrate des Yttriums und Terbiums dabei farblos bleiben. Die Philippiumsalze sind farblos und die Philipperde wird farblos, wenn man sie im Wasserstoffstrome stark glüht. Dagegen wird sie bei der Abkühlung an der Luft wieder gelb. Diese Färbung scheint nicht von einer Beimengung von Terbinerde herzurühren. Die concentrirten Lösungen der Philippiumsalze zeigen unter dem Spectroscop im Indigo (λ = ungefähr 450) einen prächtigen, sehr intensiven, ziemlich breiten Absorptionsstreifen mit scharf begrenzten Rändern, namentlich auf der rechten Seite. Dieser Streifen fehlt den Lösungen des Terbiums, Yttriums und Erbiums; er ist also für das Philippium charakteristisch. Hierdurch wird auch die Vermuthung Soret's bestätigt, dass dieser Streifen einem neuen Elemente angehöre. Im Grün zeigt das Philippiumspectrum zwei ziemlich schmale Linien von veränderlicher Intensität, deren mehr brechbare indess dem Erbium angehört; ferner eine schwache blaue Linie, fast an der Grenze des Grün. Die brechbarste der drei grünen Linien gehört wahrscheinlich dem Philippium an. Im Roth endlich beobachtet man wenigstens eine schmale Linie, doch konnte dieselbe noch nicht identificirt werden. Als Verf. die Spalte seines Spectroskopes auf die Sonne richtete und das Licht durch eine Terbiumlösung gehen liess, bemerkte

er einen deutlichen Absorptionsstreifen in Violet ($\lambda = 400-405$); derselbe ist nicht schwer zu beobachten; seine Breite ist ungefähr die Hälfte von der des charakteristischen Streifen des Philippiums. Der Verf. bezweifelt übrigens, dass er, wie Soret meint, für das Terbium charakteristisch ist. Möglichen Falles gehört er noch einem anderen Elemente an, dessen Atomgewicht zwischen dem des Terbiums und Erbiums liegt.

Mosandrium (Mosandrum).

Dem Mosandrium[1]) wird, trotz seiner Jugend, stark nach dem Leben getrachtet, so u. A. von M. Delafontaine[2]). Letzterer ist bei seinen Untersuchungen über das Terbin zu der Ueberzeugung gekommen, dass die Existenz dieses Metalles, welche bekanntlich von mehreren Chemikern geleugnet wird, ausser Zweifel steht. Er hat zugleich die Entdeckung eines neuen von ihm Philippium genannten Metalles, welches das Yttrium und seine Verwandten in dem Samarskit der Vereinigten Staaten begleitet, mitgetheilt (vergl. Seite 8). Kürzlich nun hat L. Smith ein versiegeltes Packet öffnen und vor der Pariser Akademie eine Note verlesen lassen, in welcher er die Priorität dieser Entdeckung reklamirt und seinem neuen Körper den Namen Mosandrium giebt. Marignac[3]) hat schon gegen diese Reklamation gesprochen und das Gleiche beabsichtigt der Verf. durch die vorliegende Mittheilung. Wenn *A* ankündigt, dass er eine unbekannte Substanz in einem bestimmten Minerale gefunden habe, und darauf *B* in der That eine neue Substanz darin findet, so ist es sehr wahrscheinlich, aber noch nicht gewiss, dass die Priorität der Entdeckung *A* gebührt. Doch lässt sich dies nicht auf den vorliegenden Fall anwenden. Denn zu der Zeit, als L. Smith das Resultat seiner Untersuchung über die Erden des Samarskits ankündigte, war das Terbium fast allgemein aus der Liste der Elemente gestrichen und Verf. war vielleicht der einzige Chemiker, welcher noch an die Realität dieser Entdeckung Mosander's, trotz der Autorität von Bunsen, Bähr, Clève und Höglund glaubte. Seitdem aber hat das Terbium seinen Platz wiederum eingenommen. Man ist nun berechtigt, von einem Gelehrten, welcher die Vaterschaft einer neuen Substanz reklamirt, zu erwarten, dass er diese auf eine durchaus unzweifelhafte Weise charakterisirt. Von diesem Gesichtspunkte aus aber ist die versiegelte Note von Smith sehr unklar und die Details, welche

1) Jahresbericht 1878 p. 11. (Notizen über das Mosandrium von L. Smith in St. Louis (Kentucky) finden sich ferner Monit. scientif. 1878 Nr. 441 p. 1017; 445 p. 16.)

2) M. Delafontaine, Compt. rend. LXXXVII p. 600; Chemic. News 1878 XXXVIII Nr. 989 p. 231; Journ. f. prakt. Chemie XIX p. 47; Chem. Centralbl. 1878 p. 771.

3) C. Marignac, Compt. rend. LXXXVII p. 282, 578; Chemic. News 1878 XXXVIII Nr. 978 p. 101; 988 p. 213; Dingl. Journ. 230 p. 283; Chem. Centralbl. 1878 p. 769.

sie enthält, genügen durchaus nicht zur Charakterisirung einer besonderen Erde; sie lassen sich fast auf alle Erden, welche man später aus dieser Gruppe entdecken kann, sowie auf die Gemenge zweier oder dreier schon bekannten Erden anwenden. Trotzdem füllen die authentischen Proben, welche Marignac sowohl als der Verf. erhalten hat, ferner die Correspondenz von Smith und endlich die eigenen Untersuchungen des Verf.'s so viel Lücken aus, dass es möglich ist, zu zeigen, dass das Mosandrium kein neues Metall ist und dass Smith am 22. Sept. 1877 noch nicht entfernt die Existenz des Philippiums ahnte. Um seine Reklamation zu begründen, hätte er in seiner Note bestimmt nachweisen müssen, dass der Samarskit folgende Erden enthält: Didymoxyd, Thorerde, weisse Yttererde, rothe Erbinerde, gelbe Terbinerde und noch eine andere gleichfalls gelbe Erde, jedoch von geringerem Aequivalente als die letztere. Folgendes nun ist thatsächlich von ihm gesagt: „... Ich bin dahin gekommen, festzustellen: 1) dass die Erden der Yttriumgruppe zu etwa $^2/_3$ aus Yttererde und $^1/_3$ Erbinerde bestehen." Smith täuscht sich also sowohl in Bezug auf die Zahl als auch auf die relativen Mengen dieser Körper. 2) „Dass kein Ceroxyd sich unter den Erden der Cergruppe befindet, aber dass diese Thonerde, eine sehr geringe Menge Didymoxyd und eine Erde (ungefähr 3 Proc. des Minerales) enthalten, welche ich als eine neue Erde betrachte, wenn sie nicht das hypothetische Terbium ist." Obwohl er es nicht sagt, wissen wir doch, dass dieses unbekannte Produkt dunkelgelborange ist. Er giebt ihm das Aequivalent 109. Also steht es ausser Zweifel: er nennt im Ganzen 5 Erden und darunter eine einzige gelbe etc. —

Mangan und Manganlegirungen.

Auf der Isabellenhütte bei Dillenburg (Regierungsbezirk Wiesbaden) wird, wie F. Heussler[1]) berichtet, aus reichhaltigen Manganerzen reines, beinahe eisenfreies Manganmetall und aus diesem Mangankupfer[2]), bestehend aus 70 Proc. Kupfer und 30 Proc. Mangan, hergestellt. Dieses Mangankupfer wird bei einer Anzahl von Legirungen, namentlich bei Rothguss, Messing und Bronze, zur Verbesserung der Qualität, in einer grösseren Dichtigkeit, Festigkeit und Dehnbarkeit beruhend, zugesetzt. Den Legirungen kann zwar auch direkt das Manganmetall zugesetzt werden, da es aber strengflüssig ist und sich bei längerem Liegen leicht oxydirt, so empfiehlt sich die Darstellung und Verwendung des Mangankupfers, welches bis jetzt vorzugsweise in den Handel kommt. Das Princip des Manganzusatzes beruht auf der leichten Oxydationsfähigkeit des Mangans, welches auf Kosten

1) F. Heussler, Mittheil. des Gewerbevereins für Nassau 1879 Nr. 21; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 357.

2) Jahresbericht 1861 p. 121; 1862 p. 138; 1871 p. 161; 1873 p. 10; 1874 p. 3; 1875 p. 7; 1876 p. 12, 13, 14; 1877 p. 11; 1878 p. 17.



seiner eigenen Oxydation die vorhandenen Oxyde des Kupfers und Zinnes desoxydirt, in dieser Weise einen sehr dichten, porenfreien Guss der Legirungen bewirkt und denselben je nach der Höhe des Zusatzes eine grosse Dehnbarkeit, Festigkeit und Härte verleiht. Zur Entfernung der Oxyde genügt ein Manganzusatz von $^1/_4$ bis 1 Proc., entsprechend dem etwa dreifachen Zusatz an Mangankupfer, so dass z. B. die Raffination des Rothkupfers schon mit einem Zusatze von $1^1/_2$ Proc. Mangankupfer gelingt und sich nach einfachem Einschmelzen des Kupfers, Zusetzen des Mangankupfers im heissflüssigen Zustande und Umrühren der Schmelzmasse die hammergaren Eigenschaften des Kupfers ohne den umständlichen Process des Polens zeigen. Soll aber eine besondere Härte der Legirung hergestellt werden, so wird so viel Mangan in die Legirung eingeführt, dass ein Ueberschuss über die der Absorption durch die Oxyde entsprechende Manganmenge vorhanden ist, und der Zusatz wird auf 2,3 bis 6 Proc., entsprechend dem dreifachen an Mangankupfer, gesteigert. Bei einem Zusatz von 6 Proc. Mangan hat eine Kupfer-Zinnlegirung Stahlhärte und nimmt die Feile nicht mehr an. Besonders bewährt sich das Lagermetall mit Manganzusatz, der sogenannte Mangan-Rothguss, welcher aus 80 Th. Kupfer, 9 Th. Mangankupfer, 6 Th. Zinn und 5 Th. Zink zusammengesetzt ist. Legirungen ohne Zinkzusatz zeigen eine wesentlich erhöhte Festigkeit, wenn sie mit Mangan behandelt werden. Nach einer von der Centralwerkstätte der Rheinischen Eisenbahn ausgeführten Probe hat eine Legirung von 86,2 Kupfer, 10,5 Zinn und 3,3 Mangankupfer eine absolute Festigkeit von 2500 Kilogrm. pro Quadratcentim., während die letztere ohne Manganzusatz 2300 Kilogrm. pro Quadratcentim. betrug. Das Lagermetall mit Zinkzusatz hat bei einer hinreichenden Festigkeit den Vortheil grösserer Billigkeit für sich. Dasselbe ist schon von verschiedenen grösseren Werken, so namentlich auf denen des Mechernicher Bergwerksvereins, der Sieg-Rheinischen Gewerkschaft zu Troisdorf, der Friedrich-Wilhelms-Hütte zu Mühlheim a. d. R., sowie auf verschiedenen Eisenwerken als Lagermetall und bei Eisenbahnen, so bei der Bergisch-Märkischen und Rheinischen Eisenbahn, als Lokomotiv-Lagermetall in Anwendung gebracht und bewährt sich vortrefflich. Eine sehr vortheilhafte Verwendung findet der Manganzusatz bei allen Gelb- und Rothgiessereien, indem ein Zusatz von 3 Proc. Mangankupfer beim Rothguss, bei Messing und Bronze die Legirung dicht, fest und dehnbar macht und den 10 Proc. betragenden Wrackguss vollständig beseitigt. Namentlich ist durch den Manganzusatz eine Aufarbeitung der Drehspäne und alter Reste erleichtert, da durch das Zusammenschmelzen ohne Verlust eine Legirung entsteht, welche einer Legirung mit frischen Bestandtheilen vollständig gleichkommt. Für alle Gegenstände, welche einen hohen Druck auszuhalten haben und welche dem Angriff durch säurehaltige Wasser (Kohlensäure) ausgesetzt sind, wie Presscylinder, Hähne zu Wasserleitungen, Pumpen etc., ist der Mangan-Rothguss, das Mangan-Messing und die Mangan-Bronze wegen der grösseren Dichtigkeit ganz besonders geeignet. Beim Ein-

schmelzen der Manganlegirungen[1]) ist Weissglühhitze erforderlich, um eine innige Vermischung der Metalle herbeizuführen. Man schmilzt zuerst das Kupfer ein und setzt der heissflüssigen Schmelzmasse das Mangankupfer zu, feuert dann wieder unter nochmaligem Umrühren stark, bis das Mangan vom Kupfer vollständig aufgenommen ist und setzt alsdann die weiteren Metalle, zuerst Zink und etwas Blei, zu und bringt die Schmelzmasse nochmals in heissen Fluss, worauf später ohne erneute Feuerung das Zinn zugesetzt werden kann. Bedingung dabei ist, dass die Schmelzmasse vollständig heissflüssig ist, Schlackentheile sich mit dem Metall nicht vermischen und dasselbe fortwährend mit einer Decke von Koks oder noch besser Holzkohlenlösche bedeckt bleibt, um das Erkalten zu verhüten. (Der Preis von 1 Kilogrm. Manganmetall (raffinirt) beträgt 10 Mark, von 1 Kilogrm. Mangankupfer 5 Mark franco Station Dillenburg.) M. Busse[2]) (in Berlin) veröffentlichte eine den Gegenstand fast vollständig erschöpfende Abhandlung über das Vorkommen des Mangans, seine Hauptverbindungen und Legirungen, deren Darstellung und Verwendung in der Industrie[3]).

Eisen.

A. Roheisen und Nebenprodukte (Schlacke).

I. *Eisenerze, Probiren und Reinigen derselben, Roheisen- und Schlackenanalysen.*

A. Ledebur[4]) lieferte Beiträge zur chemischen Untersuchung des Eisens und seiner Erze (die zugleich eine kritische Uebersicht der in den letzten Jahren veröffentlichten Methoden der Bestimmung des Phosphor's, Mangan's etc. giebt). — J. B. Caldwell[5]) beschreibt eine Methode der Bestimmung des Phosphors im Eisen, die zwar auch auf der Anwendung der Molybdänsäure beruht, jedoch weniger dieser Säure in Anspruch nimmt, ein von Kieselsäure freies Molybdänsalz giebt und verhütet, dass basische Ferrisalze in letzteres kommen. — J. Ott[6]) (in Neunkirchen) bringt ein ausführliches Referat über die Bestimmung des Schwefels in den Produkten der Eisenindustrie nach den Methoden von A. Rollet in Creuzot. — Thomas M. Drown[7]) beschreibt die Art der Bestimmung des Sili-

1) Jahresbericht 1878 p. 18.
2) M. Busse, Notizblatt des Deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln (redigirt von Rud. Biedermann), Berlin 1879 XV 2. Heft p. 231—251.
3) Vergl. Jos. Bendix's Referat über das Mangan im A. W. Hofmann'schen Wiener Ausstellungsberichte 1875 Bd. I p. 842.
4) A. Ledebur, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 5 p. 39; 6 p. 47.
5) J. B. Caldwell, Revue universelle 1878 Sept. et Oct. p. 538; Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 8 p. 66.
6) J. Ott, Dingl. Journ. 233 p. 124—132.
7) Thomas M. Drown, Chemic. News 1879 XL Nr. 1026 p. 40.

ciums (Silican) in Roheisen oder Stahl. Alfred A. Allen[1]) (in Sheffield) spricht seine Bedenken aus gegen die von Drown (welchen er beharrlich, aber irrig Brown nennt) vorgeschlagene Methode. —

C. Rössler[2]) (in Darmstadt) bestimmt das Mangan im Eisen und Stahl mit Anwendung der Volhard'schen Silbertitrirung[3]). Bringt man eine Lösung von Mangansulfat mit ammoniakalischer Silberlösung zusammen, so bleibt ein Theil des Mangans gelöst und zwar ist dessen Menge abhängig von der Menge des vorhandenen Ammonsalzes, so dass bei Gegenwart einer hinreichend grossen Menge desselben die Entstehung des schwarzen Niederschlags gänzlich verhindert wird. Fügt man dagegen zu einer mit überschüssigem Silbernitrat versetzten Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, welche man zum Sieden erhitzt hat, so lange eine Lösung von kohlensaurem Natrium, als noch ein Niederschlag entsteht und digerirt denselben darauf mit etwas Ammoniak, um das mitgefällte Silbercarbonat zu lösen, so ist die Fällung des Mangans eine vollständige. Der Niederschlag hat zugleich eine der Formel (Ag_4O, Mn_2O_3) genau entsprechende Zusammensetzung, indem, wie H. Rose schon angiebt, der Verbindung als solcher durch Ammoniak nur Spuren von Silberoxyd entzogen werden. Hierauf gründet sich die in Rede stehende Methode, deren Ausführung am zweckmässigsten auf die folgende Art geschieht: Man löse das pulverisirte Eisen in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, neutralisire mit Natriumcarbonat, setze Natriumacetat zu und erhitze bis zum Kochen. Nach dem Abkühlen verdünne man bis zur Marke und filtrire. Zu der in einem Halb- oder Viertelliterkolben befindlichen Lösung, welche das Mangan in Form eines Oxydulsalzes enthält und frei sein muss von Chlor oder einem anderen Halogen, sowie von solchen organischen Substanzen, welche Silberlösung reduciren, gebe man eine abgemessene Menge Silberlösung von bekanntem Gehalt (im Liter 10,8 Grm. Silber) und zwar betrage dieselbe mehr, als zur Fällung des Mangans erforderlich ist. Man erhitze jetzt den Kolben auf dem Wasserbade und setze soviel einer Lösung von kohlensaurem Natrium hinzu, bis nicht allein die schwarze Verbindung, sondern auch das überschüssige Silber, vollständig gefällt ist, welches zuletzt geschieht. Darauf füge man Ammoniak in nicht allzu grosser Menge hinzu (auf je 50 Cubikcentim. der Silberlösung ca. 10 Cubikcentim. von 0,958 spec. Gewicht), schwenke einige Male um, kühle den Kolben ab, fülle ihn mit Wasser bis zur Marke und schüttele gut um. Alsdann filtrire man durch ein Faltenfilter in ein trockenes Becherglas und bestimme in einem abgemessenen Volumen das darin enthaltene Silber nach der von Volhard angegebenen Weise mittelst Rhodanlösung, nachdem man zuvor die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert hat. Durch eine einfache Rechnung erfährt man dann diejenige Menge Silberlösung, welche zur Fällung des vorhandenen

1) Alfred A. Allen, Chemic. News 1879 XL Nr. 1028 p. 65.
2) C. Rössler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 925.
3) Jahresbericht 1874 p. 102; 1877 p. 105; 1878 p. 184.

Mangans erforderlich war. Bei dem geringen Rauminhalt, welchen der Niederschlag einnimmt, kann dieser bei der Berechnung selbstredend ausser Acht gelassen werden. Da die Verbindung auf 1 Atom Mangan 2 Atome Silber enthält, so entspricht 1 Cubikcentim. der Silberlösung 0,00275 Grm. Mangan. Die der Abhandlung beigegebenen analytischen Belege beweisen, dass die Rössler'sche Manganbestimmung eine für technische Zwecke vollkommen genügende Genauigkeit besitzt. —

Im Laboratorium des k. k. General-Probiramtes in Wien ist eine Anzahl von Analysen von Eisenerzen (im Jahre 1878) [1] ausgeführt worden. Dieselben bezogen sich auf

1. Eisenerze, eingesandt von der gräflich Andrássy'schen Hüttenverwaltung in Alsó-Sajó in Ungarn: *a* Brauneisenstein von der Grube Floss, untersucht von F. Lipp; *b* Brauneisenstein von der Géza-Grube, untersucht von M. Lill.

	a	*b*
Eisenoxyd	83,080	34,00
Manganoxyd	Spur	7,84
Kupferoxyd	0,066	0,02
Kobalt, Nickel	—	Spur
Thonerde	0,810	9,54
Kalk	0,540	1,30
Magnesia	0,310	0,61
Arsensäure	0,109	0,06
Antimon	—	Spur
Quarz und geb. Kieselsäure	1,700	37,45
Phosphorsäure	0,018	0,71
Schwefelsäure	0,309	0,15
Wasser	13,150	8,00
	100,092	99,68
Gehalt an Eisen	58,156	23,80
„ „ Mangan	Spur	5,46
„ „ Kupfer	0,053	0,016
„ „ Arsen	0,071	0,039
„ „ Phosphor	0,008	0,31
„ „ Schwefel	0,124	0,06

2. Eisenerze aus den Bergbauen der Neuberg-Mariazeller Gewerkschaft: *a* gerösteter Spatheisenstein von Solln, untersucht von M. Lill; *b* gerösteter Spatheisenstein von Altenberg, untersucht von L. Schneider; *c* gerösteter Spatheisenstein von Gollrad, untersucht von Dr. E. Priwoznik.

	a	*b*	*c*
Eisenoxyd	75,17	63,10	70,10
Manganoxyduloxyd	3,28	2,54	3,02
Thonerde	2,05	4,55	2,92
Kalk	1,48	1,30	1,16
Magnesia	7,62	4,52	6,43
Kupferoxyd	0,05	0,022	0,015
Nickel	—	Spur	—
Quarz und geb. Kieselsäure	9,64	21,00	14,01
Phosphorsäure	0,027	0,046	0,037
Schwefelsäure	0,17	0,326	0,550
Glühverlust (Kohlens. u. Wasser)	0,43	2,81	2,07
	99,917	100,214	100,312

1) Berg- und hüttenm. Jahrbuch der k. k. Bergakademie zu Leoben 1879 XXVII p. 185.

	a	b	c
Gehalt an Eisen	52,62	44,17	49,07
„ „ Mangan	2,36	1,83	2,17
„ „ Kupfer	0,04	0,018	0,012
„ „ Phosphor	0,012	0,020	0,016
„ „ Schwefel	0,068	0,130	0,220

Im Laboratorium des k. k. General-Probiramtes in Wien wurden Proben von Eisen und Stahl[1]) untersucht:

1. Roheisenmuster: *a* weissstrahliges Roheisen der Innerberger Hauptgewerkschaft aus Hieflau, untersucht von M. Lill und L. Schneider; *b* graues Roheisen, erblasen aus Höhlner Brauneisenstein mit Holzkohle in Werfen, Kronland Salzburg, untersucht von L. Schneider; *c* strahliges weisses Roheisen der Hohofen-Pachtung zu Dobschau in Ungarn, untersucht von L. Schneider; *d* graues Roheisen der Concordia-Eisengewerkschaft zu Csetnek in Ungarn, untersucht von F. Lipp; *e* Spiegeleisen aus Jauerburg in Krain, untersucht von F. Lipp; *f* Spiegeleisen aus Russisch-Polen, untersucht von M. Lill.

	a	b	c	d	e	f
Kohlenstoff, geb.	3,482	0,556	3,038	0,900	4,075	4,086
Graphit . . .	—	3,262	—	2,809	—	—
Silicium . . .	0,110	1,358	0,429	1,695	0,638	0,243
Phosphor . .	0,062	0,128	0,081	0,135	0,265	0,220
Schwefel . .	0,029	0,027	0,031	0,030	nicht untersucht	0,018
Arsen . . .	—	—	—	Spur		—
Antimon . . .	—	—	—	Spur		—
Kupfer . . .	Spur	0,020	0,060	0,070		Spur
Kobalt u. Nickel	Spur	Spur	—	—		0,133
Mangan . . .	1,728	1,264	2,830	0,169	6,469	2,750
Eisen (a. d. A.)	94,589	93.385	93,531	94,192	—	92,550
	100,000	100,000	100,000	100,000	—	100,000

2. Muster von Roheisen der Neuberg-Mariazeller Gewerkschaft: *a* Halbirtes Roheisen, untersucht von M. Lill; *b* graues Roheisen, untersucht von L. Schneider; *c* Gusseisen, untersucht von M. Lill und L. Schneider.

	a	b	c
Kohlenstoff, gebunden . .	2,892	0,892	0,576
Graphit	0,376	2,800	2,868
Silicium	1,030	1,600	1,971
Phosphor	0,041	0,042	0,027
Schwefel	0,048	0,018	0,018
Kupfer	0,037	0,037	0,025
Kobalt mit Spuren Nickel .	0,052	0,020	0,083
Mangan	1,854	2,630	2,823
Eisen (a. d. A.)	93,670	91,961	91,609
	100,000	100,000	100,000

3. Roheisenmuster, eingesendet von der gräflich Andrássy'schen Hüttenverwaltung in Alsó-Sajó: *a* Lichtgraues Roheisen von der Karlshütte, untersucht von E. Priwoznik; *b* tiefgraues Roheisen von der Karlshütte, untersucht von L. Schneider; *c* weissstrahliges Roheisen von der Etelkahütte untersucht von F. Lipp; *d* Spiegeleisen von der Etelkahütte, untersucht von F. Lipp.

---

1) Berg- und hüttenm. Jahrbuch der k. k. Bergakademie in Leoben 1879 XXVII p. 189.

	a	b	c	d
Kohlenstoff, chem. geb.	0,810	0,674	3,404	3,862
Graphit	2,786	2,996	—	—
Silicium	1,446	1,484	0,505	0,054
Phosphor	0,060	0,064	0,168	0,203
Schwefel	0,029	0,030	0,038	0,015
Kupfer	0,030	0,030	0,016	0,011
Mangan	2,590	2,371	3,136	9,861
Eisen (a. d. A.) . . .	92,249	92,351	92,733	85,994
	100,000	100,000	100,000	100,000

4. Muster von Bessemer-Stahl der Neuberg-Mariazeller Gewerkschaft: *a* untersucht von E. Priwoznik; *b* untersucht von L. Schneider.

	a	b
Kohlenstoff, geb. . . .	0,368	0,370
Silicium	0,172	0,070
Phosphor	0,044	0,047
Schwefel	0,015	0,025
Kupfer	0,037	0,040
Mangan	0,417	0,253
Kobalt mit Nickel . . .	0,020	0,022
Eisen (a. d. A.)	98,927	99,173
	100,000	100,000

II. *Schmelzvorrichtungen (Hohöfnerei), Fabrikation und Eigenschaften des Roheisens.*

Hortmann[1]) macht Mittheilung über Hohofenconstruktionen. Als die zweckmässigste Form ist die zu bezeichnen, welche von oben nach unten, etwa $^2/_3$ der ganzen Ofenhöhe, cylindrisch heruntergeht, dann allmälig nach den Formen hin abnimmt in Folge des Querschnittes vor den Formen, welcher nicht grösser sein darf, als das im ganzen Querschnitt noch eine vollständige Verbrennung der Koks erreicht werden kann, und in Folge der Volumabnahme der Koks und der Beschickung durch Temperatur und Gase, welche merklich erst in der angegebenen Höhe anfängt. Bei dieser Form stehen sämmtliche Theile desselben Querschnittes unter demselben Druck. Die weiten Gichten haben das Bestreben nach dafür geeigneten Aufgebevorrichtungen rege gemacht und es entspricht einzig und allein das Centralgasabfangsystem einer guten Begichtung selbst bei 6 Meter weiten Gichten, indem beim Ausstürzen der Wagen das Grobe nach der Mitte rollt, das Feine an den Wänden liegen bleibt. Das System hat nur den Fehler, dass bei lockerer Beschickung ein Deckel angewandt werden muss und beim Aufgeben, wenn nicht genug Bedienungsmannschaft vorhanden ist, viel Gas verloren geht. Aber das Gas wird trockner als bei anderen Systemen nach dem Verbrauchsorte geleitet. Sattler's Aufgebevorrichtung hat viel für sich. Rastwinkel von 70—80° lassen einen schnelleren Ofengang und gleichmässigere Vertheilung der Gase

1) Hortmann, Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1879 Nr. 27; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 35 p. 312.

zu; ein langsameres Niedergehen der Massen soll man durch einen langsameren Ofengang und grössere Ofenhöhe erzielen, welche aber für westphälische Koks nicht höher als 22 Meter sein darf wegen Zerreiblichkeit derselben. Sehr mulmige Erze erfordern geringere Höhen. Der Abstand zwischen den Formen ist so zu nehmen, dass man im Stande ist, mit dem Gebläse sämmtliche Koks vollständig zu verbrennen. Die Dimension, die am günstigsten ist zur Darstellung des höchst gekohlten Eisens, ist auch die geeignetste und vortheilhafteste für jede andere Sorte; die verschiedenen Roheisensorten soll man darstellen durch die verschiedene Gattirung der Eisenerze, durch grösseren oder geringeren Kalkzuschlag, durch ein grösseres oder geringeres Verhältniss von Koks zum Eisenerz und durch rascheres oder geringeres Niederblasen der Materialien. Bei unseren jetzigen Maschinen und Oefen grösster Capacität ist die Gestellweite bis 2 Meter zu nehmen. Durch die Lürmann'sche Schlackenform ist die richtige Vertheilung der Formen ermöglicht; wenige Formen sind für Erhaltung des Gestells wichtig, und, sind sie weit genug, so ändert sich auch der Ofengang nicht bei mehreren engeren. Offene Kühlvorrichtungen sind den geschlossenen wegen Ausschliessung von Gefahr vorzuziehen, namentlich offene geschweisste Kästen aus zölligem Blech, die in die Formnische eingeschoben werden. Den Winderhitzungsapparaten sucht man durch Vermehrung der Röhrenanlagen grössere Heizfläche zu geben; zu gleichem Zwecke hat Whitwell seine Apparate erhöht und dadurch auch bessere Zugverhältnisse und bessere Gasvertheilung erreicht. Goedecke hat dem Apparat noch 50 Proc. Heizfläche mehr ertheilt. — Bérard[1]) liess sich einen Hohofen mit Gasfeuerung patentiren (D. R. P. Nr. 5900 vom 22. Oktober 1878). In dem Hohofensysteme mit Gasfeuerung sind die zu reducirenden Oxyde der höchstmöglichsten Temperatur unter dem Einflusse der fortwährend reducirend wirkenden oder der wenigstens neutralen Gase ausgesetzt und zwar unter Hinzufügung eines Minimums von Kohlenmaterial zur Sättigung der Oxyde mit Kohlenstoff. —

V. Limbor[2]) (in Mülheim a. d. Ruhr) hielt einen Vortrag über die Einwirkung von Hohofengasen und Alkalien auf das Zustellungs-Material der Hohöfen, der eine Fülle von anregenden Ideen enthält und aller Beachtung von Seiten der Eisenindustriellen werth ist. Wir geben daraus einen Auszug. Die Klagen, welche seit einer Reihe von Jahren über die rasche Zerstörung des feuerfesten Materials der Hohöfen laut werden, haben schon vielfach die Aufmerksamkeit von Fachgenossen auf sich gelenkt und dieselben veranlasst, die Ursachen dieser Zerstörung zu ergründen. Die Untersuchungen, welche von Anderen über diesen Gegenstand angestellt worden sind, sowie des Verf.'s eigene Beobachtungen, bieten so viel technisches und

1) Bérard, Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 32 p. 287.
2) V. Limbor, Glaser's Annal. für Gewerbe und Bauwesen 1879 Nr. 37 u. 38 (im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 14 p. 124).

wissenschaftliches Interesse, dass der Verf. in der Absicht, Anregung zum weiteren Verfolg der Untersuchungen zu geben und Mittel ausfindig zu machen, die Wiederkehr derartiger Uebelstände möglichst zu verhindern, Mittheilungen macht. Im Juli 1875 wurde auf der Friedrich-Wilhelm's-Hütte zu Mülheim a. d. Ruhr ein Hohofen ausgeblasen, welcher während neun Monaten auf Giesserei-Roheisen in Betrieb war. Derselbe war mit Garnkirk-Steinen *(lumps)* zugestellt und man erwartete, dass nach einer so kurzen Campagne höchstens Gestell und Rast zu erneuern sein würden. Nach dem Ausblasen fanden sich in der Rast und in einem Theile des Schachtes ganz bedeutende, mit Alkalien stark imprägnirte Ansätze von Koksklein, Kalkstein, Erz und Schlacken. Diese Ansätze wurden ausgebrochen und man überzeugte sich nun, dass der Schacht nicht beibehalten werden konnte, weil ein grosser Theil der Steine so mürbe geworden war, dass Stücke davon in der Hand leicht zu Pulver zerdrückt wurden. Die Vermuthung, dass der trostlose Zustand des Schachtes von der mangelhaften Qualität des feuerfesten Materials herrühre, veranlasste die Herren F. Lürmann und Dr. Otto um ein Gutachten zu ersuchen. Diese Sachverständigen unterschieden bei den noch im Magazin vorräthigen Garnkirk-Steinen solche von gelblicher Farbe, welche in der Textur grössere oder kleinere, schwarze, gesinterte Stellen in grossen Mengen zeigten, die häufig in der Mitte eine mehr oder minder grosse Höhlung hatten, und ferner Steine von weisser Farbe, welche erst bei genauer Besichtigung dunklere, jedoch noch nicht geschmolzene Stellen unterscheiden liessen. Die gelblichen Steine zeigten eine grössere Festigkeit, als die stärker gebrannten weissen Steine; letztere waren in der geringeren Zahl vorhanden. Die fraglichen Stellen in den Steinen resp. die schwarze Färbung und Sinterung waren durch den ursprünglich im Thon vorkommenden Schwefelkies veranlasst. Eine Analyse der scharf gebrannten Steine ergab:

Kieselsäure	57,50 Proc.
Thonerde	34,62 „
Eisenoxyd	6,23 „
Kalk	0,21 „
Magnesia	0,17 „
Schwefel	0,092 „
Alkalien	0,34 „
	99,162 Proc.

Wenn der Schwefelgehalt von 0,092 Proc. auch gering ist, so beweist er doch zur Genüge, dass das vorhandene Eisenoxyd, wenn nicht ganz, so doch zum Theil, als aus Schwefelkies entstanden, herrührt. Gute Garnkirk-Steine sind gewöhnlich, wie folgt, zusammengesetzt:

Kieselsäure	62,04
Thonerde	36,55
Eisenoxyd	0,22
Kalk	0,09
Magnesia	0,33
	99,23

Eine Analyse der aus den Steinen so gut als möglich ausgeschiedenen schwarzen, gesinterten Stellen ergab folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	57,46 Proc.
Thonerde	30,37 „
Eisenoxyd	10,39 „
Kalk	0,52 „
Magnesia	0,48 „
Schwefel	1,08 „
	100,30 Proc.

Bei obiger Probe der schwarzgesinterten Masse hing, wie aus der Analyse zu ersehen ist, feuerfeste Steinmasse an. Der Schwefelgehalt in den weissen, schwächer gebrannten Steinen war, wie vorauszusehen, noch grösser, weil hier eine geringere Abröstung des Schwefels stattgefunden hatte. Die Schachtsteine des ausgeblasenen Ofens hatten allen Zusammenhang so vollständig verloren, dass sie bei der geringsten Berührung vollständig zerpulverten. Die resultirenden Theile hatten höchstens die Grösse der ursprünglich verwendeten Chamottekörner und bestanden zum Theil aus feinem Staub. Da, wo keine entschiedene Schmelzung der inneren Fläche des Schachtes eingetreten, hatte das niedergehende Beschickungs-Material während des kurzen Betriebes des Ofens grosse Löcher ausgerieben. Diese Zerstörung der Steine hatte durch die ganze ca. 80 Centim. betragende Dicke des Schachtes bis zum Blechmantel stattgefunden. Neben dieser auffallenden, die Festigkeit der Steine betreffenden Beschaffenheit derselben, fiel es auf, dass die feuerfeste Masse von linsen-, erbsen- und bohnengrossen, entweder gelb bis orange, oder schwarz gefärbten, ganz fein zertheilten, lose eingelagerten Substanzen erfüllt war. — Diese Ausfüllungen wurden als weitere Zersetzungs-Produkte der ursprünglich im Thon vorhandenen Schwefelkies-Einlagerungen erkannt. Die Zusammensetzung der gelborange gefärbten Substanz war:

Kieselsäure	43,52 Proc.
Thonerde	26,14 „
Eisenoxyd	28,13 „
Kalk	0,18 „
Magnesia	0,10 „
Schwefel	0,82 „
	99,89 Proc.

Die schwarz gefärbte Substanz bestand dagegen aus:

Kieselsäure	34,12 Proc.
Thonerde	19,05 „
Eisenoxyd	20,00 „
Kalk	0,14 „
Magnesia	0,07 „
Schwefel	0,68 „
Kohlenstoff	24,35 „
	98,41 Proc.

Lässt man in letzterer Substanz die 24,35 Proc. Kohlenstoff unberücksichtigt, so erhält man dieselbe Zusammensetzung, wie die der gelborangen Substanz, nämlich:

Kieselsäure	45,1 Proc.
Thonerde	25,19 „
Eisenoxyd	26,40 „

Daraus folgt, dass die schwarze Substanz aus der gelben Substanz dadurch entstanden ist, dass sich in derselben bei Berührung mit den Gasen des Hohofens Kohle aus diesen ausgeschieden hat. Diese Durchdringung der Steine mit Gasen war nur möglich, weil das Gefüge und der Zusammenhang der Steine, wie auch durch weiter unten angeführte Versuche constatirt worden ist, trotz der kurzen Betriebsdauer, zerstört war.

Zwei schwachgebrannte Hohofenschachtsteine (Garnkirk) wurden dem Vorrath entnommen und nachdem dieselben genau gemessen, im Steinbrennofen noch einmal gebrannt, und zwar mittelstark (starke Rothglut, hellroth). Die Steine waren nach dem Brennen nicht geschwunden, zeigten aber eine Menge rother Drusen, die offenbar gerösteter Schwefelkies waren, und hatten nicht mehr so viel Festigkeit im Gefüge wie vor dem Brennen. Ein Stück dieser Steine wurde gegen andere Garnkirk-Steine von sehr hoher Feuerfestigkeit probirt, wobei kein Unterschied in der Feuerfestigkeit wahrgenommen werden konnte. Der zweite Stein wurde nochmals stark gebrannt. Derselbe erlangte nach diesem Brande bedeutende Festigkeit, war nicht geschwunden, aber die vorhin erwähnten rothen Drusen waren schwarz und geschmolzen, so wie bei den gelben festen Steinen aus dem Magazin, aus denen die schwarzen Drusen zu der vorhin erwähnten Analyse herausgeschlagen worden waren. Die Experten folgern nun aus ihren Untersuchungen und dem Verhalten der Steine in der Praxis, dass der hohe Schwefelkiesgehalt beim Erhitzen zur Rothglut eine Abröstung zur Folge hatte und die Zersetzungsprodukte des Schwefelkieses dazu beigetragen haben, dass die Festigkeit bei dem ersten schwachen Brennen gering ausfiel. Im Hohofen haben die Zersetzungsprodukte des Schwefelkieses ebenfalls neben den Gasen mitgeholfen, den schwachgebrannten Stein zu zerstören. Bei dem zweiten scharfen Brennen wurde der Stein gehörig fest, weil in diesem Falle die Produkte des Schwefelkieses keinen schlechten Einfluss mehr ausübten und das natürliche Resultat eines starken Brennens von Thon, das Festwerden zum Vorschein kommen musste. Schliesslich erklären die Sachverständigen, dass, wenn alle Steine sehr scharf gebrannt gewesen wären, ein solches Mürbewerden, wie es in dem in Betrieb gewesenen Ofen gefunden wurde, unmöglich gewesen.

Bei einer ähnlichen Zerstörung eines Hohofenschachtes in England hat John Pattinson in Newcastle umfangreiche Untersuchungen angestellt. Im Oktober 1875 bliesen Gilkes, Wilson, Pease & Co. auf den *Tees Iron Works* in Middlesbrough zwei ihrer grossen Hohöfen aus. Dieselben waren seit September 1870, also etwa

fünf Jahre, in Betrieb gewesen. Man nahm auch hier an, dass der Schacht beibehalten werden könnte, allein bei näherer Betrachtung erwies sich dies als unmöglich, weil der obere Theil des Schachtes an beiden Oefen ausgebröckelt war, die Steine krümelten und allen Zusammenhang verloren hatten. Beim ersten Blick war zu erkennen, dass die so mürbe gewordenen Steine viel kohleartige Substanz enthielten, deren Anhäufung in den Poren der Steine die Sprengung resp. Zerstörung ihres Zusammenhanges herbeigeführt hatte. Die Steine, in denen diese Einwirkung am meisten stattgefunden hatte, waren so weich geworden, dass man eine Maurerkelle hineinstossen und die Steinmasse in der Hand zu Pulver reiben konnte, während die kohlehaltige Substanz wie Kienruss an den Fingern klebte. Die Zustellung bestand aus Lumps von zwei verschiedenen Fabrikanten, wovon einer den untersten Theil bis auf 40 Fuss Höhe geliefert hatte. Beide Steinsorten erschienen durch Kohlenstoff-Ablagerungen gleichmässig stark angegriffen. Die Analyse beider Sorten, wozu Proben von den Stellen entnommen wurden, wo die Steine annähernd ihre frühere Zusammensetzung haben mussten, ergab:

	(α)	(β)
Kieselsäure . . .	55,70	60,47
Thonerde	35,50	31,50
Eisenoxyd . . .	4,00	3,10
Kalk	0,37	0,37
Magnesia	1,21	0,89
Kali	2,60	2,45
Natron	0,45	1,25

Die Proben, welche den von durch Kohlenstoff zerstörten Steinen zur Analyse dienten, sind drei Stellen 39 Fuss, 45 Fuss und 67 Fuss über dem Bodenstein entnommen. Die Probe von 39 Fuss über dem Boden war neben einem hohen Kohlegehalt stark von salzhaltigen Substanzen durchdrungen; dieselbe enthielt:

Kieselsäure	0,50
Kalk	0,04
Magnesia	Spur
Kali	0,78
Natron	0,20
Chlorkalium	6,19
Eisen	Spur
Schwefelsäure	Spur
Feuchtigkeit	1,03
In Wasser löslich:	8,74 Proc.
Kieselsäure	47,60
Thonerde	26,47
Eisenoxydul	1,32
Kalk	0,06
Magnesia	0,86
Kali	7,54
Natron	0,76
Kohlenstoff	5,97
In Wasser unlöslich:	90,58

Die Steinprobe, welche 45 Fuss über dem Boden entnommen wurde, war so stark angegriffen, dass man sie zwischen den Fingern zu Staub zerreiben konnte. Sie hatte eine schwarzgraue Farbe und sah einem Stück Koks ähnlich. Die Aussenseite des zur Analyse bestimmten Stücks war mit alkalischen Salzen imprägnirt, welche an dieser Stelle die Festigkeit des Steins erhöhten. Zur Analyse wurde der leicht krümelnde Theil verwandt. Die dritte Steinprobe wurde 67 Fuss über dem Boden entnommen, wo eine ernstliche Zerstörung stattgefunden hatte. Obschon diese Probe stark gerissen und durch Kohlenstoffablagerungen geborsten war, konnte sie nicht zwischen den Fingern, wie letzterwähnte Probe, zerrieben werden. Diese beiden Proben enthielten:

	Stein 45 Fuss über dem Boden	Stein 67 Fuss über dem Boden
Kieselsäure	55,67	55,60
Thonerde	30,00	35,40
Eisenoxyd	3,00	2,67
Kalk	0,23	0,34
Magnesia	0,95	1,22
Kali	5,30	2,10
Natron	1,67	0,42
Chlor	0,04	—
Kohlenstoff	3,24	2,04
	100,10	99,80

Bei Vergleich der Analysen der drei beschriebenen Steinproben mit der Analyse des Originalsteines zeigt sich, dass ausser dem Kohlenstoffgehalt, die Steine von den Stellen 39 Fuss und 45 Fuss über dem Boden einen viel höheren Alkaligehalt haben. Der Kohlegehalt beträgt 5,97 resp. 3,24 und 2,04 Proc. Die Arbeiten von L. Bell gestatten es eine Erklärung für die Bildung dieser bedeutenden Kohle-Ablagerungen in den Steinen zu finden. Bell zeigte, dass wenn Hohofengase mit Eisenoxyd bei etwa 205° C. bis zur Rothglut in Berührung gebracht werden, das in dem Gase enthaltene Kohlenoxyd in Kohlenstoff und Kohlensäure zersetzt wird. Es wären somit alle Bedingungen erfüllt, welche nach Bell erforderlich sind, Kohle aus Kohlenoxyd abzuscheiden und wäre damit die Ablagerung des Kohlenstoffs in den Steinen, welche zur Zerstörung der letzteren beitrug, erklärt. Durch einen seiner Versuche wies Bell nach, dass 100 Theile Eisenoxyd 770 Theile Kohlenstoff aus Kohlenoxydgas abzuscheiden vermögen, und in der Steinprobe, die 39 Fuss über dem Bodenstein entnommen wurde, wurde festgestellt, dass 100 Theile Eisenoxyd 581 Theile Kohlenstoff reduzirten. Bei näherer Betrachtung der Steine fanden sich schwarze Eisenflecke auf der Bruchfläche derselben, welche offenbar von dem, dem Thone beigemengten Schwefelkies herrühren und gerade in den Höhlungen dieser Flecke finden sich die Hauptmengen Kohlenstoff, der durch seine Anhäufung an einigen Stellen zur Sprengung Veranlassung gegeben und auf diese Weise den Zutritt der Gase erleichtert hatte.

Die kohlehaltige Ablagerung war aus

84,9 Proc. Kohlenstoff
15,1 „ Rückstand (hauptsächlich Eisenoxyd)

zusammengesetzt. Eine grössere Probe dieser Masse ergab:

Kohlenstoff	57,76 Proc.
Eisen	3,08 „
Kieselsäure	19,65 „
Thonerde	12,00 „
Kalk	0,28 „
Magnesia	0,51 „
Kali	2,43 „
Natron	0,63 „
Schwefelsäure	Spur „
Schwefel	0,44 „
Feuchtigkeit	2,60 „
	99,38 Proc.

Im vorliegenden Falle ist das Verhältniss zwischen Eisen und Kohlenstoff wie 100 : 1875 und im Verhältniss zur Kieselsäure und Thonerde ergiebt sich ein 3 Mal höherer Alkaligehalt als in dem ursprünglichen Stein. Auf die Frage, ob diese eigenthümliche Einwirkung auf die Steine bei anderen Oefen nicht vorkommt oder nicht beobachtet wurde, erwidert Pattinson, dass Hohöfen sich häufiger in diesem Zustande befinden, ohne dass es beobachtet wird. Es gilt gewöhnlich als ausgemacht, dass, sobald ein Hohofen ausgeblasen ist, der ganze Schacht abgetragen werden muss, und da diese Aufgabe gewöhnlich Arbeitern zufällt, welche kein Interesse daran haben, den Zustand der Steine zu beobachten, so wird jede nicht fehlerfreie Partie ohne Weiteres auf die Halde gestürzt. Die Nachforschungen, die aus diesem Anlass auf anderen Werken angestellt worden sind, haben in der That ähnliche Vorkommnisse ergeben. Pattinson gelangt, auf Grund aller Umstände, die sich bei den Untersuchungen ergeben haben, zu dem Schluss, dass bei der Wahl von Hohofensteinen, welche der zerstörenden Wirkung durch die Gase zu widerstehen haben, möglichst darauf zu achten ist, dass die Steine a) so wenig wie möglich Eisenoxyd enthalten, b) frei von Eisenflecken seien, c) dicht im Bruch seien, damit die Durchdringung von Gasen möglichst vermieden werde. Von den anderen Substanzen, welche die Steine aufgenommen haben, zieht der hohe Kaligehalt die Aufmerksamkeit auf sich. In der Probe, welche 39 Fuss über dem Bodenstein entnommen wurde, beträgt derselbe 11,45 Proc., d. i. über vier Mal mehr als ursprünglich im Stein enthalten war. Bei 45 Fuss Höhe beträgt der Kaligehalt noch 5,30 Proc., der Originalstein dagegen nur 2,45 Proc. Die Probe, welche 67 Fuss über dem Herd entnommen wurde, zeigt dagegen keine Zunahme des Kaligehalts. Auffälliger Weise befinden sich in dem Stein 39 Fuss über dem Herd ungefähr 4 Proc. Kali als Chlorkalium vor und gar keins als kohlensaures Kali. Dieses Chlor rührt offenbar von dem Chlormagnesium und anderen Chlor-Verbindungen her, die sich in dem Cleveländer Eisenstein, welchen diese Oefen verhütteten, vorfinden, sich bei hoher

Temperatur zersetzen, verflüchtigen und demnächst als Chlorkalium in den Steinen nachgewiesen wurde. Die weisse, porcellanartige Masse, welche die Zustellung in der Ausdehnung von 22 Fuss bis auf 49 Fuss über dem Bodenstein ziemlich dick bekleidet, zog, der Luft ausgesetzt, rasch Wasser an. Die Untersuchung dieser Masse ergab:

Kieselsäure	37,07	Proc.
Thonerde	23,18	„
Kali	21,59	„
Natron	6,28	„
Kohlensäure	2,17	„
Kalk	0,17	„
Eisenoxyd	0,96	„
Wasser	7,76	„
	99,12	Proc.

Es ist also der Hauptsache nach eine Mischung eines Silicats von Alkali und Thonerde und kleinen Quantitäten von kohlensaurem Alkali nebst einigen andern Körpern. Pattinson nimmt an, dass diese Masse sich aus der vor den Formen verflüchtigten Kieselsäure, Thonerde, Kali und andere Körper gebildet, mit den Gasen in die Höhe gerissen worden sei und sich dann auf die Ofenwand niedergeschlagen habe (eine nach der Meinung des Verf.'s sehr gewagte Annahme). Es hätten sich die Ansätze *D* in ähnlicher Weise gebildet; die Analyse derselben ergab:

Kieselsäure	33,60	Proc.
Thonerde	21,46	„
Kali	24,27	„
Natron	4,51	„
Cyan	Spur	„
Kohlensäure	2,33	„
Kalk	0,97	„
Magnesia	0,76	„
Eisenoxyd	1,45	„
Schwefelsäure	0,14	„
Schwefel in anderer Form	0,16	„
Kohlenstoff	6,87	„
Wasser	2,90	„
	99,42	Proc.

Der darin enthaltene Kohlenstoff ist in der Masse fein vertheilt und färbt sie schwarz; derselbe ist wahrscheinlich durch Reduktion aus Kohlenoxydgas entstanden. Es ist jedoch zu bemerken, dass die Masse *D* nicht ganz die Zusammensetzung hatte, wie die zur Analyse genommene Probe; andere Theile waren mit Schlacke, Koks und Kalkstein vermischt. Zerstörungen von feuerfesten Steinen durch Kohlenstoff-Ablagerungen, wie wir vorhin beschrieben haben, fand Pattinson auch in den unterirdischen Kanälen, welche das Hohofengas zu den Windheiz-Apparaten führen. Durch Analysen constatirte er, dass der Kohlenstoff in den Steinen auch hier seine Entstehung der Reduktion des Kohlenoxydgases durch Eisen verdankt. Die Untersuchungen von Pattinson deuten auf die Kohlenstoff-Ablagerung in den Steinporen hin als das hauptsächlichste Zerstörungs-Agens und es wird wohl nicht in Abrede

gestellt werden können, dass diese Annahme eine Berechtigung habe. Allein bei näherer Betrachtung der Analysen muss es auffallen, dass Pattinson der Einwirkung der Alkalien auf die Steinmasse keine Rechnung trägt, trotzdem er die bedeutende Zunahme derselben in den Schachtsteinen betont. Einige Analysen ergeben einen zwei- bis dreifach höheren Alkaligehalt, als die ursprünglichen Steine nachwiesen und wäre der dem Innern des Ofens zugekehrte Theil, d. h. der Kopf des Steines, für sich untersucht worden, so würde unzweifelhaft ein weit höherer Alkaligehalt constatirt worden sein. Nach der durchaus gerechtfertigten Ansicht des Verf.'s verdienen die Alkali-Verbindungen, welche täglich in den Hohöfen erzeugt werden, namentlich beim Erblasen von Giesserei-, Bessemer- und Spiegeleisen, wobei die höchsten Temperaturen im Gestell entwickelt werden, bezüglich ihrer Einwirkung auf die feuerfesten Steine unsere ganze Aufmerksamkeit. Berthier beobachtete schon im Jahre 1826 das Vorkommen von kohlensaurem Kali in den untersten und heissesten Theilen des Hohofens; er dachte jedoch nicht daran, die Substanz auf Cyan, welches wahrscheinlich darin enthalten war, zu untersuchen und so blieb es John Dawes vorbehalten, im Jahre 1835 zuerst das Vorkommen von Cyankalium im Hohofen zu constatiren. Derselbe nahm in Folge dessen ein Patent, worin das Aufsammeln des Cyankaliums als eine Verbesserung in der Roheisen-Erzeugung geltend gemacht war. Einige Jahre später haben sich noch Clark, Zinken und Bromeis, Redtenbacher, Playfair und Bunsen mit dem Vorkommen von Cyankalium in Hohöfen befasst. Die beiden letzten Chemiker bewiesen durch direkte Experimente, dass in den Hohöfen alle Bedingungen zur Bildung von Cyankalium gegeben sind, wenn man berücksichtigt, dass die Asche des Brennmaterials, sowie die meisten Eisenerze Alkali enthalten. Erwägt man nun, welche enormen Quantitäten Brennmaterial und Erz täglich in einem grossen Ofen durchgesetzt werden, so lässt sich ermessen, dass bedeutende Mengen Cyankalium darin gebildet werden, die im Hohofenprocess nicht spurlos verschwinden können. Vor den Formen verflüchtigt und in Dampfform aufwärts getrieben, reduzirt das Cyankalium die Oxyde des Eisens und zerfällt hierbei in Stickstoff (doch wol zum grössten Theile Ammoniak! d. Redakt.), Kohlensäure und kohlensaures Kali. Letzteres Salz setzt sich mit dem etwa noch unzersetzten Cyankalium theils an die Ofenwände, in die es eindringt, an, theils werden sie mit den Gichtgasen fortgeführt oder aber mit der niedergehenden Beschickung mechanisch abwärts gerissen und gelangen so wieder in's Gestell; hier wird das kohlensaure Kali reducirt und in Cyankalium übergeführt, um von Neuem verflüchtigt zu werden oder es gelangt ein Theil davon mit der Schlacke zum Abfluss. Die Alkalien, welche sich, wie vorerwähnt, an der inneren Ofenwand ansetzen, üben nun nach den Beobachtungen des Verf.'s eine weit grössere Zerstörung auf das feuerfeste Zustellungsmaterial des Hohofens aus, als dies Kohlenstoff-Ablagerungen in den Steinporen zu thun vermögen. Auf Hütte Vulcan bei Duisburg

wurde im März 1876 ein Hohofen ausgeblasen, welcher $2^1/_2$ Jahr in Betrieb war und in dem zuerst weissstrahliges Puddeleisen, dann hochmanganhaltiges Spiegeleisen und zuletzt Giesserei-Eisen erzeugt worden waren. Schon nach zwanzig Monaten Betriebsdauer durchdrangen die Gase das Rauhmauerwerk in so bedeutendem Maasse, dass sie dasselbe zum Glühen brachten. Das Gebläse wurde eingestellt und der Schacht an gedachter Stelle in einer Höhe von etwa 37 Fuss über dem Bodenstein freigelegt. Dabei fand man, dass die Schachtsteine zum Theil dort ganz verschwunden waren, zum Theil nur noch eine dünne Schicht bildeten. Die schadhafte Stelle wurde mit neuen feuerfesten Steinen ausgebessert, aber kurze Zeit darauf wiederholte sich ein ähnlicher Durchbruch des Schachtes, etwas tiefer an einer entgegengesetzten Stelle. Auch diese Stelle wurde reparirt und von jetzt ab das Rauhmauerwerk mit Wasser reichlich getränkt. Dadurch gelang es, den Ofen noch neun Monate lang bei normaler Produktion auf Giesserei-Eisen zu betreiben, bis wirthschaftliche Gründe dessen Ausblasen bedingten. Es fand sich nun, dass der Schacht in einer Höhe von 25 bis 40 Fuss über dem Herd, in Folge einer Abschmelzung, sehr stark gelitten hatte; einige Schachttheile hatten nur noch 5 bis 8 Centim. Stärke, obgleich die Steine an dieser Stelle 60 bis 70 Centim. Länge ursprünglich gehabt hatten. Die Oberfläche der Steinköpfe war mit einer Schlackenkruste von einigen Millimetern Dicke überzogen, welche sich der Hauptsache nach als ein Thonerde-Kali-Silicat erwies. Hinter dieser Schlackenkruste war der Stein 3 bis 4 Centim. tief dunkelblau gefärbt und zum Theil gefrittet; im Uebrigen aber hatte er seine ursprüngliche Farbe und Textur vollständig beibehalten und es war namentlich von einer Imprägnirung mit Kohlenstoff keine Spur zu sehen. Die Steine hatten ihre ursprüngliche Festigkeit sowie ihren Zusammenhang nicht im Geringsten eingebüsst und es war in der That die Zerstörung keinem anderen Grunde als einer durch alkalische Salze begünstigten Abschmelzung zuzuschreiben. Ein Beispiel erstaunlich rascher Zerstörung eines Hohofen-Schachtes durch Abschmelzen der Steine, ebenfalls durch alkalische Salze hervorgerufen, lag unlängst auf der Friedrich-Wilhelms-Hütte in Mülheim a. d. Ruhr vor. Nach der ersten Campagne auf Giesserei-Eisen, während welcher der Betrieb nicht forcirt wurde, indem durchschnittlich nicht mehr als 40,000 Kilogrm. erblasen wurden, musste an gedachtem Ofen Gestell und Rast erneuert werden, der Schacht dagegen wurde beibehalten. Die Steine des letzteren hatten in einer Höhe von etwa 10 Meter über dem Boden durch den ersten Betrieb ca. 20 Centim. verloren, so dass die Länge derselben noch 60 Centim. betrug; im Uebrigen war der Schacht noch gut erhalten. — Bereits wenige Wochen nach dem Anblasen und zwar im November 1877 brannte der Schacht in einer Höhe von 10 bis 11 Meter über dem Bodenstein durch. Die Reparatur der schadhaften Stelle, welche von aussen vorgenommen wurde, liess erkennen, dass die der Durchbruchsstelle zunächst gelegenen Schachttheile ungemein dünnwandig geworden waren; sie hatten höch-

stens noch 7 bis 10 Centim. Stärke, während auf einer Entfernung von 2 Meter, nach den Seiten und nach oben hin, die Länge der Steine 15 bis 20 Centim. betrug. Die Annahme, dass man es hier lediglich mit fehlerhaften Steinen im Schacht zu thun habe, wurde schon nach drei Wochen in Folge eines zweiten Durchbruchs an einer dem ersten ziemlich diametral gegenüberliegenden, nur 9 Meter vom Bodenstein entfernten Stelle als irrig erwiesen. Es wurden nun Untersuchungen über die Schachtstärke in der Höhe von 9 bis 14 Meter angestellt und dabei constatirt, dass dieselbe von 5 bis 20 Centim. wechselte. Dem Kohlensack zunächst waren die Steine am schwächsten. Nachdem die schlechtesten und dünnsten Stellen mittelst eingewechselten Steinen ausgebessert, wurde der Schacht von oben herab äusserlich permanent mit Wasser berieselt. Die hierdurch hervorgerufene Abkühlung trägt zur Bildung von Ansätzen bei, welche insofern einen Schutz gegen ein rasches weiteres Abschmelzen bieten, als sie ihrer Stärke entsprechend das Feuer von der eigentlichen Steinmasse entfernen und so dessen Wirkung auf die an dem Stein haftenden Alkalien abschwächen. Trotz des kläglichen Zustandes des Schachtes an dem Ofen gestattet die eben erwähnte Abkühlung einen ebenso flotten Betrieb als früher; es werden momentan noch durchschnittlich 52,000 Kilogrm. grobkörniges Giesserei-Eisen pro 24 Stunden producirt. Immerhin erheischt der Schacht häufige Reparaturen, die in Zwischenräumen von einigen Tagen bis zu drei Wochen wiederkehren. Zur Vornahme derselben werden, je nach Erforderniss, zwei oder mehrere von den zusammengeschraubten Segmenten, aus welchen der Blechmantel gebildet ist, gelöst, das dahinter befindliche fehlerhafte Schachtmauerwerk nach und nach entfernt, indem man das Feuer etc. mit Thonballen abstopft und demnächst neunzöllige Chamottesteine einbaut. Nur durch diese Maassnahme war es möglich, den Betrieb des Ofens so lange Zeit hindurch aufrecht zu erhalten. Ohne die Berieselung des Schachtes mit Wasser würden die Durchbrüche so rasch auf einander folgen, dass an eine Erhaltung des Ofens nicht gedacht werden könnte. Die vorbeschriebene Art und Weise der Schachtreparatur von der Aussenseite her gewährt vor der inneren Reparatur den Vorzug grösserer Bequemlichkeit und rascherer Ausführung, ohne eine Belästigung der Arbeiter durch Gase etc. herbeizuführen. Hierdurch sind gleichzeitig grössere Betriebsstörungen und Ausfälle in der Produktion, sowol in qualitativer als quantitativer Hinsicht ausgeschlossen. Acht bis neun Quadratmeter der Schachtfläche werden bequem in 6 bis 8 Stunden reparirt. Bei näherer Betrachtung der Schachtsteine, welche vor der Schachtberieselung ausgewechselt werden, ergab sich, dass die Steinmasse bis auf einen 3 bis 5 Centim. dicken Saum, der dem Innern des Ofens zugekehrt war, vollständig unverändert ist. Der vorerwähnte Saum hat eine dunkelblaue bis hellgraue Farbe, zeigt aber bezüglich seines Zusammenhanges und seiner Festigkeit keinen Unterschied mit dem ursprünglichen Stein. Der dem Feuer zunächst ausgesetzt gewesene Theil dieses Saumes ist auf 1 bis 2 Centim.

tief zusammengefrittet und trägt an seiner Aussenseite, d. h. nach dem Innern des Ofens zu, eine mehrere Millim. starke Schlackenkruste mit deutlich geflossenem Bruch, welche folgende Zusammensetzung hat:

Kieselsäure	52,60 Proc.
Thonerde	16,20 „
Eisenoxyd	4,50 „
Kalk	8,84 „
Kali	12,60 „
Natron	2,10 „
Kohle	3,10 „
Mangan	geringe Mengen
Magnesia	

Eine zweite Probe dieser Schlackenmasse, die von der gefritteten Steinmasse nicht ganz freigehalten werden konnte, enthielt:

In Wasser unlöslich; in verdünnter Salzsäure löslich	Kali	5,90 Proc.
	Natron	0,40 „
	Thonerde und geringe Mengen Eisenoxyd . .	3,10 „
In concentrirter Salzsäure löslich	Thonerde nebst geringen Mengen Eisenoxyd . .	13,10 „
	Kieselsäure	60,30 „
	Kohle	1,40 „
	Kalk und	kleine Mengen
	Magnesia	

Diese Schlackenkruste wird ihrerseits von einer leicht haftenden, mit dem Messer bequem abzuschabenden Masse, von 4 bis 10 Millim. Stärke bekleidet, welche der Luft ausgesetzt begierig Wasser anzieht. Dieser Ansatz wurde analysirt und ergab:

In Wasser löslich	kohlensaures Kali . . .	45,00 Proc.
	Cyankalium	3,60 „
	Ferrocyankalium . . .	1,30 „
	Chlorkalium	0,06 „
	kohlensaures Natron . .	0,95 „
In Wasser unlöslich	Kali	0,33 „
	Kieselsäure	13,16 „
	Kohle	5,40 „
	Thonerde nebst kleinen Mengen von Eisenoxyd und Kalk	29,60 „

Eine andere Probe von derselben Masse, welche ganz schwarz gefärbt war, enthielt:

In Wasser löslich	kohlensaures Kali . . .	38,20 Proc.
	Cyankalium	2,55 „
	Ferrocyankalium . . .	2,00 „
	kohlensaures Natron . .	0,75 „
In Wasser unlöslich	Kohlenstoff	17,50 „
	Rückstand	39,10 „

Auf Grund der erwähnten Beobachtungen über das Verhalten des Cyankaliums in Hohöfen ist wol mit Bestimmtheit anzunehmen, dass die Alkalien in den Massen, deren Analysen aufgeführt wurden, vor den Formen verflüchtigt wurden und sich in den kälteren Theilen des

Ofens so auch auf den Schachtsteinen condensirt haben. Was nun die auf dem Stein haftende Schlackenkruste betrifft, so ist dieselbe unzweifelhaft aus der chemischen Verbindung der Steinmasse mit dem obersten leicht haftenden alkalischen Ansatz entstanden. Bei vielen ausgewechselten Steinen bemerkte der Verf., dass sich diese Schlackenkruste von der gefritteten Steinmasse zum Theil frisch abgelöst hatte; diese Ablösung erfolgt nach Ansicht des Verf.'s, sobald die Schlackenschicht eine gewisse Stärke erlangt hat, in Folge einer ungleichmässigen Ausdehnung der Letzteren einerseits und der Steinmasse andererseits. Es bildet sich nun eine neue Schlackenschicht durch Einwirkung der alkalischen Salze auf den Stein, welche nach kurzer Zeit in vorgedachter Weise wieder abgelöst wird, und so schreitet die Zerstörung des Steines schnell voran. Es ist selbstverständlich, dass die Beschleunigung der Schlackenbildung auf der Steinoberfläche von den in den Stein eindringenden Massen von Alkalien und von der Temperatur abhängig ist. In der Höhe des Kohlensackes werden die Steine mehr darunter zu leiden haben, als in höheren Theilen des Ofens und man kann wohl annehmen, dass die Zerstörung der Rast-Steine unverhältnissmässig rasch von Statten ginge, wenn sich dort nicht Ansätze auf natürliche Weise oder durch künstliche Abkühlung bildeten, die einen gewissen Schutz gewähren. Die hier mitgetheilten Beobachtungen über die verschiedenen Ursachen, welche die Zerstörung der feuerfesten Steine in den Hohöfen herbeiführen, werfen die Frage auf, in welcher Weise diesem Uebelstande abzuhelfen sei. Unwillkürlich entsteht zuerst der Gedanke, den Steinen ein so dichtes Gefüge zu geben, dass das Eindringen der schädlich wirkenden Stoffe in deren Poren möglichst verhütet werde. Wenn es gelänge, meint der Verf., einen Stein mit geflossenem Bruch, ähnlich der Textur des Steinguts, von hinreichender Feuerfestigkeit herzustellen, so würde die Imprägnirung des Steines mit Kohlenstoff sowohl als mit Alkalien fast gänzlich vermieden und dessen Zerstörung wesentlich vermindert werden. Wenn auch zugegeben werden muss, dass in solchem Falle die Steinoberfläche immerhin noch der Einwirkung von Alkalien ausgesetzt ist, so ist doch zu erwägen, dass bei einer Imprägnirung, wobei gleichsam jedes Molekul Thonerde-Silicat mit Alkali umgeben ist, die Schmelzung von langer Hand vorbereitet wird und der Fortschritt der Zerstörung ungleich grösser sein muss, als wenn lediglich die vorerwähnte Einwirkung des Alkali auf die Oberfläche stattfindet. Selbstverständlich dürfte ein derartiger Stein mit geflossenem Bruch, wie oben vorgeschlagen, von der einen Seite dem Feuer, von der anderen Seite der Luftkühlung ausgesetzt, nicht zerspringen oder sich abblättern. —

— r[1]) bespricht die Mittel zur Conservirung des Mauerwerkes in Betrieb befindlicher Hohöfen. — Sattler[2]) liess sich

1) Dingl. Journ. 231 p. 42.
2) Sattler, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 2 p. 12.

einen Gasfang für Hohöfen patentiren (D. R. P. Nr. 1826 vom 2. Febr. 1878). Die Röhren stehen mit einem darüber befindlichen Aussturz oder Planirraum von 800 Millim. Höhe in Verbindung und entlassen die Beschickung in den Hohofen. Die Gichtgase sammeln sich in dem Raum zwischen den Röhren und ziehen ab. Diese Construktion gestattet die Anwendung ganz weiter Gichten, gleichmässige Vertheilung der Beschickung und einen stets gleichbleibenden Beschickungsraum im Ofen selbst. — r[1]) erörtert den Einfluss geschlossener Gicht auf den Hohofenbetrieb. Im vorigen Jahre ist nach Thomas Whitwell[2]) die Einwirkung diskutirt worden, welche die Art des Aufgebens auf den Gang des Hohofens äussert. Es liegt auf der Hand, dass zu einem regelmässigen Betrieb eine gleichmässige Vertheilung der aufgegebenen Rohmaterialien im Hohofen gehört, weil an jeder einzelnen Stelle eines jeden Ofenquerschnittes der gleiche physikalische und chemische Process vor sich gehen soll, und dass bei geschlossener Gicht eine gleichmässige Vertheilung von Brennmaterial, Erz und Zuschlag über die Gichtoberfläche nicht möglich, ist so selbstverständlich, dass es Staunen erregt, wenn einzelne Hohöfner die Behauptung aufstellen, dass ihr Hohofen bei geschlossener Gicht besser gehe als bei offener Gicht, wobei sie noch sämmtlichen Wasserdampf aus den Rohmaterialien mit in den Kauf bekommen. Dass dies bei der Produktion von ordinärem Puddeleisen weniger auf die Qualität einwirkt als bei Giessereieisen, begreift sich wohl; allein im einen wie im anderen Falle ist jeder Betrieb bei geschlossener Gicht mit Bezug auf denjenigen bei offener Gicht mit Nachtheilen verknüpft. Bei hohem Ofen mit weiter Gicht und weitem, nach unten conisch sich vergrössernden, recht tief eingehängtem Centralrohr lassen sich unbeschadet der Erz- beziehentlich Materialvertheilung stets mehr Gase auffangen, als der gesammte Betrieb erheischt. Verf. hat vor einigen Jahren an einem 20 Meter hohen, mit Minette betriebenen Ofen von 3,50 Meter Gichtweite und Centralrohr von 1,50 Meter Durchmesser bei 3,50 Meter Länge, welches sich nach unten auf 1,75 erweiterte, oft Monate lang gehüttet, ohne Stochkohlen zu verbrennen; und dabei waren die Gase trocken, besassen also eine erhöhte Heizkraft. Nur ist hierbei natürlich nöthig, dass sowohl Koks, als Erze in nicht zu grossen Stücken aufgegeben werden, um den nöthigen Gegendruck im oberen Theil der Schmelzsäule zu erzeugen, und durch kräftiges Benetzen der Gicht, namentlich in der trockenen Jahreszeit lässt sich hier ohne sonstigen Nachtheil leicht nachhelfen. Gar manche deutsche Hohöfen haben jahrelang an geschlossener Gicht (Parry'schen Trichter) gekränkelt, ohne dass dies der Betriebsleiter erkannte, und andere Oefen haben, kaum in Betrieb gesetzt, aus dem gleichen Grunde wieder ausgeblasen werden müssen. Alle Vertheidiger der geschlossenen Gicht mögen, wenn sie auch noch so günstig

1) Dingl. Journ. 232 p. 545.
2) Jahresbericht 1878 p. 25.

mit derselben hütten oder zu hütten glauben, nur den Versuch machen — bei zweckmässig construirtem Gasfang — ihre Gicht zu öffnen und die Rohmaterialien mit der Hand auszubreiten, um sehr bald zu erfahren, dass sie dadurch die Produktion erhöhen, den Koksverbrauch mindern, die Qualität bessern und die Selbstkosten drücken. Der Betrieb mit offener Gicht erfordert allerdings etwas mehr Aufsicht und strengere Wahl bei Anlage des Aufgebepersonals; allein was ist dies im Vergleich mit den dadurch zu erzielenden Vortheilen? Heute, wo jeder Pfennig zu Rathe gezogen werden muss, heisst es, nicht das Gute, sondern das Beste wählen. Ref. will noch kurz erwähnen, dass in Folge der Eigenschaft des feinen Rohmaterials, die Ausschüttöffnung des Trichters in senkrechter Richtung zu verlassen, während das grobstückige Material je nach Grösse der Stücke und specifischem Gewicht mehr oder weniger weit in horizontaler Richtung rollt, die specifischen Krankheitserscheinungen der Hohöfen mit geschlossener Gicht in periodisch wiederkehrendem Aufhängen und Rutschen der Gichten, Oberfeuer, Kalkverstopfungen, Nasen der Formen, veränderlicher Schlacke und bei Giessereiöfen in Erzeugung harten, spröden, zum Weisswerden geneigten Eisens bestehen, ohne dass es möglich wäre, einen anderen Grund für diese Erscheinungen aufzufinden, als eben die geschlossene Gicht, und nur durch Oeffnen der Gicht lassen sich alle diese Uebelstände gleichzeitig und vollständig beseitigen. Je grösser der Unterschied in der Stückgrösse und im specifischen Gewicht der aufzugebenden Materialien, um so grösser das Leiden. —

K. Alberts[1]) (in Alperbeck) liess sich einen Apparat zur Einführung fester Substanzen mit dem Gebläsewind in den Hohofen patentiren (D. R. P. Nr. 682 vom 14. Sept. 1877). Dieser Apparat bezweckt: 1) den Rohgang der Hohöfen durch andauerndes Einblasen zerkleinerter Brennmaterialien sofort zu heben; 2) Reagentien einzublasen, um etwaige Kalkversetzungen zu compensiren, auf die Qualität des Roheisens einzuwirken, oder dem Eisen schädliche Stoffe zu entfernen; 3) die Erzgichten mit weniger Brennmaterial niedergehen zu lassen und das Fehlende durch die Düsen einzuführen (hierbei können sonst nicht verwerthbare Brennmaterialien verwendet werden, wie Koksklein, Holzkohlenpulver und rohe Kohle); 4) Das Eintreten des sogenannten Oberfeuers zu verhindern, indem das eingeblasene Brennmaterial die Hitze vor den Formen hält. Der Apparat soll auf der Ilseder Hütte bei Peine mit Erfolg eingeführt sein. Bei den Proben liessen sich stündlich etwa 150 Kilo Koksklein in gleichförmigem Strome in den Hohofen einblasen. Jedenfalls dürfte durch Gebrauch des Albert'schen Apparates ein gleichmässigerer Ofenbetrieb sich erzielen lassen. Die Einrichtung des Apparates ist folgende: Auf das Windrohr ist ein durch einen Deckel seitlich verschlossener Kasten aufgeschraubt; in diesem bewegt sich eine Fächerwalze, welche mittels

1) K. Alberts, Dingl. Journ. 232 p. 52.

eines Rädervorgeleges gedreht wird. Die durch den Wind in die Hohöfen einzuführende Substanz wird in einen Trichter aufgegeben, fällt bei der Drehung der Walze in die oberen Fächer und gelangt so nach unten, wo die lose auf ihrer Achse laufende Schaufelwalze durch ihren Eingriff in die Höhlungen der Fächerwalze das sichere Entleeren bewirkt. Damit der Wind, welcher zwischen der Fächerwalze und dem umschliessenden Kastentheil entweicht, die einzuführende Substanz aus dem Trichter nicht herausblasen kann, ist derselbe oben durch einen leicht zu befestigenden Deckel winddicht verschlossen. Die Bewegung des Rädervorgeleges wird auf irgend eine passende Art bewirkt; durch Regulirung der Geschwindigkeit regelt man den Zufluss der einzublasenden Substanz. —

J. A. Church[1]) bespricht die Art der Verbrennung im Hohofen. Es ist allgemein bekannt, dass der Brennstoffverbrauch, auf 1 Tonne Roheisen berechnet, in Holzkohlen-Hohöfen unter sonst gleichen Betriebsbedingungen geringer ist als in Koks- oder Anthracit-Hohöfen. Zur Erklärung dieser Thatsache hat man verschiedene Theorien aufgestellt, welche indessen mehr oder weniger anfechtbar sind. Meist erblickt man in der Eigenschaft der Holzkohle, grossporig und locker zu sein, das Vermögen, die vor der Form durch Verbrennung der Gebläseluft entstandene Kohlensäure sofort zu Kohlenoxyd zu reduciren, noch bevor dieselbe das Hohofengestell verlassen hat. Nimmt man selbst diese Voraussetzung als richtig an, was in Anbetracht der Hindernisse, welche der Entnahme von Gasen aus einem Hohofengestell zum Zweck der Analyse bis heute entgegenstehen, immerhin gewagt ist, so sind doch unzweifelhaft nachstehende Einwendungen berechtigt. Zunächst ist erwiesen, dass durchgehends die Reduktion in einer ziemlich bedeutenden Höhe, 3 bis 7 Meter über dem Gestell, stattfindet und der Ort dieses Processes in Bezug auf den Brennmaterialverbrauch durchaus keine Rolle spielt. Ferner aber würde die im Gestell stattfindende Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd eine ganz beträchtliche Temperaturabnahme bedingen, während doch feststeht, dass die Gestelle von Holzkohlen-Hohöfen heisser sind als diejenigen von Koks- oder Anthracit-Hohöfen. Der Praktiker erklärt sich den Vorgang dadurch, dass das Brennmaterial der Verbrennung länger widersteht als das lockere, woraus folgt, dass bei Koks- und Anthracit-Hohöfen dem eingeblasenen Winde eine grössere Oberfläche an Brennmaterial dargeboten werden muss, um in der Zeiteinheit ebenso viel Kohlensäure zu liefern, als dies bei mit Holzkohle betriebenen Oefen der Fall ist. Diese Theorie ist zwar richtig, allein der Schluss auf grösseren Brennmaterialverbrauch ist falsch; denn um dem Gebläsewind eine grössere Oberfläche der zu verbrennenden Kohle darzubieten, genügt es, die Dimensionen des Hohofengestelles zu vergrössern, ohne dass es nöthig wäre, den Ersatz auf

1) J. A. Church, Iron 1878 XII p. 427; Dingl. Journ. 232 p. 83 (im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 20 p. 176).

eine bestimmte Menge Brennmaterial zu vermindern. Zur richtigen Erkennung der Einflüsse, welche in dem vorliegenden Falle zur Wirkung kommen, sei es, sagt der Verf., nothwendig, den Gegenstand von einer anderen Seite zu beleuchten. Vor allen Dingen stehe fest und müsse hervorgehoben werden, dass für eine gegebene Menge Brennmaterial das Gestell eines Holzkohlen-Hohofens wärmer ist als dasjenige eines Koks- oder Anthracit-Hohofens, und dass ferner in einem Anthracit-Hohofen eine verhältnissmässig grössere Menge Brennmaterial das Gestell erreicht als in einem Koks- oder Holzkohlen-Hohofen. Die Erklärung für diese Thatsachen liegt ausschliesslich in dem verschiedenen Grade von Brennbarkeit der genannten Materialien. Im Allgemeinen kann man den Grundsatz aufstellen, dass unter gegebenen Verhältnissen dasjenige Brennmaterial am besten seinen Zweck erfüllt, welches in der Zeiteinheit die grösste Menge Sauerstoff aufnimmt, oder mit anderen Worten, der Werth eines Brennmaterials steht im umgekehrten Verhältniss zu dem Sauerstoffgehalt des Gases, bei welchem es noch zu verbrennen im Stande ist. Dies vorausgeschickt, prüft der Verf. die Erscheinungen, welche beim Eintritt atmosphärischer Luft in glühendes Brennmaterial statthaben, etwas näher. Der Sauerstoffgehalt der Luft genügt, um bei einer grossen Anzahl brennender Körper die Verbrennung zu unterhalten; dagegen kann nicht bestritten werden, dass je nach der Natur des Brennmaterials die Verbrennung eine mehr oder weniger heftige ist. So ist es bekannt, dass Holzkohlen leicht durch brennende Hobelspäne entzündet werden können, während Anthracit zu demselben Zwecke schon eines recht lebhaften Kohlenfeuers bedarf. Umgekehrt ist bekannt, dass die Luft, wenn ihr nur wenige Procent Kohlensäure beigemengt sind, die Flamme einer Kerze nicht mehr zu unterhalten vermag. Hieraus folgt, dass die in den Hohofen eingeblasene Luft den grösseren Theil ihres Sauerstoffes unmittelbar vor der Form abgiebt und die mittlere Partie des Gestelles in einem Zustande erreicht, wo zur weiteren Sauerstoffaufnahme schon ein recht lockeres Brennmaterial gehört, wie solches die Holzkohle darbietet. Demnach erklärt sich leicht die höhere Temperatur der Gestelle von Holzkohlen-Hohöfen. Je grösser die Menge Kohlenstoff ist, welche innerhalb eines gegebenen Raumes in der Zeiteinheit verbrennt, oder mit anderen Worten, je kleiner der Weg ist, welchen der Wind im Hohofen behufs Abgabe seines Sauerstoffgehaltes zu durchlaufen hat, um so höher ist die erzeugte Temperatur. Da Holzkohle in Folge ihrer porösen Struktur in dieser Beziehung sowohl Koks als Anthracit übertrifft, so ist ihr Vorrang vor den beiden letztgenannten Brennmaterialien unleugbar; denn ihre Verbrennung findet fast ausschliesslich unterhalb der Schmelzzone statt, was, wie sich sofort zeigen wird, vom wesentlichsten Einfluss auf den Brennmaterialverbrauch im Hohofen ist. In Anthracit-Hohöfen ist der Vorgang ein etwas anderer. Unmittelbar nach dem Eintritt der Gebläseluft, findet hier wohl auch eine intensive Verbrennung statt; allein nachdem der Sauerstoffgehalt der ersteren auf ein gewisses Maass herabgemindert ist, geht eine weitere Abgabe nur

sehr allmälig und grossentheils erst in höheren Ofenregionen vor sich. Der Vortheil dadurch erzeugter höherer Temperatur wird durch die Eigenschaft der darüber liegenden Kohlenschichten, auf die hoch erhitzten kohlensauren Gase reducirend zu wirken, mehr als ausgeglichen. Beim Eintritt der Gebläseluft in das Hohofengestell hat dieselbe in Folge der Lage der Düsen und Formen eine horizontale Richtung, wird aber durch die vertikale Achse des Ofens sehr bald aufwärts gezogen, so dass die Resultante eine Curve in vertikaler Ebene bildet, wodurch der Windstrom mehr oder weniger von dem Eindringen in das Gestellmittel abgelenkt wird. Dies trägt dazu bei, dass bei sehr dichtem Brennmaterial, wie Anthracit, um so eher im Gestellmittel eine wenig oder gar nicht brennende Säule sich befinden kann, welche abkühlend auf die Schmelzmasse wirkt. Die Mittel, um bei verhältnissmässig dichtem Brennmaterial möglichst vortheilhaft zu hütten, beschränken sich darauf, dass man die Höhe und Weite des Ofenschachtes vergrössert, die Temperatur der Gebläseluft erhöht und die Gestelle recht weit macht. Die beiden ersten Mittel bewirken durch erhöhte Temperatur der zur Verbrennung gelangenden Elemente eine intensivere chemische Vereinigung, während das letzte der Verbrennungsluft einen längeren Aufenthalt im Gestell gestattet und eine grössere Oberfläche an Brennmaterial darbietet. Das Verhalten der Beschickungsmaterialien im Hohofen harmonirt übrigens genau mit den vorhergehenden Schlüssen. Sowohl Eisenerze als Zuschlag schmelzen im Inneren des Hohofens, während das Brennmaterial seine feste Form bis zu dem Punkte bewahrt, wo es zur Verbrennung gelangt. Das in den Erzen enthaltene Eisen wird in irgend einer Zone des Ofens zu Eisenschwamm verwandelt und gelangt in diesem Zustand wahrscheinlich bis dorthin, wo es dem frischgebildeten, hoch erhitzten Kohlenoxydgas begegnet, um dort zu schmelzen. Wenn die Gangart des Erzes ein leichtflüssiges Silicat ist, so schmilzt dieselbe schon in den oberen Regionen des Ofenschachtes und überlässt in der eigentlichen Schmelzzone den heissen Gasen nur das Flüssigmachen des Eisenschwammes. Sind dagegen die Gangmittel streng flüssiger Natur, so gehen dieselben unverändert mit dem Eisenschwamm bis zur Schmelzzone nieder und nehmen dort die heissen Gase neben der Schmelzung des Eisens auch zu ihrer eigenen in Anspruch, was natürlich an dieser Stelle, im Vergleich mit dem erstgenannten Falle, eine Herabminderung der Temperatur zur Folge hat. Derjenige Ofenraum nun, welcher zwischen der Schmelzzone und dem sogenannten Eisenkasten liegt, d. h. demjenigen Theil des Gestelles, wo sich das geschmolzene Eisen und die Schlacke ansammeln, ist ausschliesslich mit Brennmaterial angefüllt. Die Menge beziehentlich die Höhe der hier lagernden Kohlenschicht, welche unter dem Einfluss der eindringenden Gebläseluft daselbst verbrennt, bedingt die Temperatur des Gestelles und ist abhängig von der Menge Sauerstoff, welche in der Sekunde im Gestell verbrannt wird, dem Verhältniss von Erz zum Kohlenstoff des Brennmaterials und der relativen Schmelzbarkeit der Gangart in den Erzen. Ein schwer

schmelziges Erz wird demnach die Höhe dieser Brennmaterialschicht vermindern, und die aus dem Gestell aufsteigenden heissen Gase werden, wenn sie nicht an Menge zunehmen, nicht mehr im Stande sein, ihr Schmelzvermögen über einen ebenso grossen Raum auszudehnen, als wenn die Gangart der Erze schon in höher gelegenen Ofenregionen geschmolzen worden ist. Schwerschmelzige Erze haben daher den doppelten Nachtheil, dass sie zunächst, wegen der erforderlichen höheren Temperatur, mehr Brennmaterial erheischen und ausserdem die Kohlenschicht im Gestell vermindern, wodurch der Gebläseluft eine kleinere Oberfläche zur Verbrennung dargeboten wird. Um daher die Schmelzzone in demselben Umfange wieder herzustellen, welchen sie bei leichtflüssigen Erzen hat, ist eine grössere Menge Brennmaterial im Verhältniss zu dem aufgegebenen Eisenstein erforderlich. Genau dasselbe Resultat wird erzielt durch die Verhüttung von dichtem Brennmaterial; letzteres nimmt für eine gegebene Höhe der im Gestell vorhandenen Kohlensäule weniger Sauerstoff auf, erzeugt also weniger Hitze, und der Umfang der Schmelzzone wird dadurch vermindert. Nach der vorstehenden Auseinandersetzung gelangt man zu dem (paradox klingenden) Schluss, dass für den Hohofenbetrieb das leichteste Brennmaterial das beste ist. Die Verhüttung der Holzkohle im Gegensatz zum Anthracit liefert dafür den schlagendsten Beweis, und trotzdem giebt man sich alle Mühe, um möglichst dichte Koks herzustellen, unter dem Vorwande, dass leichte schwammige Koks zu einer vortheilhaften und billigen Roheisenproduktion nicht geeignet seien. In der Regel beschränkt sich die Begründung dieser angeblichen Thatsache auf die Behauptung, dass leichte Koks die Erzcharge nicht tragen können und im Hohofen zerdrückt werden. Diess sei, sagt der Verf., nicht richtig und es liegen Beweise vor, welche von dem Gegentheil überzeugen. Die häufig in den oberen Partien von Hohofenschächten angesammelten pulverförmigen Kohlenmassen haben vielleicht zu dem falschen Schlusse beigetragen, während doch heute erwiesen ist, dass dieselben nur ein auf chemischem Wege erzeugtes Produkt des Hohofens selbst sind. Unter den (amerikanischen) Betriebsführern von Holzkohlen-Hohöfen finden sich sogar solche, welche halb verkohltes Holz mit 25 bis 30 Proc. Gasen der gargebrannten Kohle vorziehen, weil sie vortheilhafter damit hütten, und wenn man in Erwägung zieht, dass oft in einem Hohofengestell nach Monate langem Betriebe unverbrannte Stücke von Holzkohlen vorhanden sind, so spricht dies gewiss nicht für deren zu grosse Zerreiblichkeit. Den obigen Schlussfolgerungen steht allerdings die Thatsache im Wege, dass im allgemeinen die Hohöfner wirklich mit dem dichtesten Koks am vortheilhaftesten hütten; die Beweiskraft desselben wird indessen wesentlich abgeschwächt, wenn wir an den Umstand erinnern, dass die sogenannte magere Kohle, welche lockere Koks liefert, in der Regel sehr schieferig ist und deshalb den Aschengehalt der Koks bedeutend in die Höhe treibt. Die bis heute betriebenen Kohlenwäschen sind noch zu mangelhaft, um diesen Aschengehalt auf das nöthige Maass

herabzudrücken, und wie bedeutend der Unterschied zwischen Koks mit beispielsweise 10 Proc. und solchen mit 20 Proc. Asche für den Hohofenbetrieb ist, brauche nicht erst erläutert zu werden. Abgesehen von den dadurch herbeigeführten Uebelständen grösseren Brennmaterialverbrauches, geringerer Produktion und schlechterer Qualität des Produktes, sei namentlich die Gefahr für die Existenz des Hohofens hervorzuheben, welche dadurch entsteht, dass die stets mehr saure Koksasche zu ihrer Neutralisation einen hohen Kalkzuschlag erfordert, welcher erst nach der Verbrennung des Koks, also so zu sagen auf der Gestellsohle, zur Wirksamkeit kommt und deshalb während seines Niederganges durch den Hohofen alle Uebelstände einer Kalkübersetzung und damit die stete Gefahr einer Kalkverstopfung in sich schliesst. Wenn es dagegen gelingt, leichte Koks mit dem nöthigen Grade von Reinheit darzustellen, so wird ohne Zweifel das finanzielle Resultat des Hohofenbetriebes durch deren Verhüttung gewinnen und zwar nach der Meinung des Verf.'s um so mehr, als einestheils das Vorkommen derjenigen Kohlenpartien, welche zur Herstellung leichter Koks geeignet sind, bedeutend vorherrscht, und ausserdem, weil diese Kohle im Koksofen durchweg ein höheres Ausbringen liefert. —

T. M. Drown[1]) studirte die Wirkung geschmolzener Alkalicarbonate auf Roheisen (augenscheinlich, ohne Kenntniss von dem bereits im Jahre 1860 von A. K. Eaton beschriebenen und demselben patentirten Verfahren zu besitzen)[2]). Die zu den Versuchen verwendeten Stäbe waren 1 Fuss lang und 1 Zoll im Quadrate und wurden 24 — 48 Stunden lang in einem Tiegel mit geschmolzener Soda der Hitze eines Winderhitzungsapparates in der Glendon-Hütte zu Easton, Pa., ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit wurden Stäbe aus dem Tiegel gezogen und nach dem Erkalten zerbrochen. Es stellte sich heraus, dass der äussere Theil der Stäbe in Schmiedeeisen umgewandelt war und war der Wechsel progressiv nach dem Innern und stets scharf ausgeprägt. Er war stärker, je länger die Einwirkung gedauert hatte, und scheint auch der Temperaturgrad von Einfluss gewesen zu sein, jedoch liessen die Experimente keine entscheidenden Schlussfolgerungen zu. In einigen Fällen war das Eisen äusserlich in ein schwarzes Oxyd verwandelt und schritt dann die Oxydation des Eisens gleichmässig mit der des Kohlenstoffes fort. Andererseits war bei anderen Stäben der Kohlenstoff auf $^3/_{16}$ Zoll Tiefe entfernt, während die Oberfläche noch die Spuren der Hobelmaschine zeigte, ohne irgend welche Oxydation. Die folgenden Analysen der aufeinander folgenden Schichten, welche P. W. Schirmer ausführte, zeigen die Art und den Fortschritt der Reaktion zwischen dem Kohlenstoffe, dem Silicium und dem Phosphor des Roheisens und dem Alkalicarbonate. Stange Nr. 1 wurde 10 Tage

---

1) T. M. Drown, American Institut of Min. Engineers Oct. 1878 p. 152; Oesterr. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1878 XXVI p. 507; Dingl. Journ. 231 p. 545; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 11 p. 96; Chem. Centralbl. 1878 p. 40.

2) Vergl. Jahresbericht 1861 p. 59.

lang dem Bade ausgesetzt und fand man, dass die Oxydation $^3/_{16}$ Zoll tief eingedrungen war. Nachdem eine kleine Lage entfernt war, wurden zwei Lagen ungefähr $^1/_{16}$ Zoll dick abgehobelt und analysirt. Gleichzeitig wurden auch Späne des Inneren des Stabes und auch ein Theil des ursprünglichen Roheisens untersucht. Die Ergebnisse dieser doppelt ausgeführten Analysen sind die folgenden:

	Urspr. Eisen	1. Lage	2. Lage	Inneres
Kohlenstoff	3,576	0,115	0,269	3,587
	3,554	0,101	0,378	—
Silicium	1,384	0,824	1,059	1,383
	1,375	0,819	1,126	1,370
Phosphor	0,886	0,392	0,704	0,912
	0,872	0,494	0,640	0,910

Der Mangel an Uebereinstimmung zwischen diesen Analysen ist zweifelsohne der Schwierigkeit zuzuschreiben, Durchschnittsproben der verschiedenen Lagen zu erhalten. Stange Nr. 2 war aus ganz demselben Roheisen als Nr. 1. Sie wurde 7 Tage der Wirkung des Bades ausgesetzt und zeigte eine etwas tiefere Entkohlung als Nr. 1, ohne dabei die geringste Oxydation des Eisens aufzuweisen. Man hobelte 3 Lagen ab und erreichte die folgenden Resultate:

	1. Lage	2. Lage	3. Lage	Inneres
C	0,057	0,166	0,942	3,293
Si	0,574	0,607	1,281	1,362
P	0,015	0,201	0,776	0,911

Eine Stange weissen Roheisens $^5/_8 \times ^1/_4$ Zoll wurde 10 Tage lang im Bade belassen und man fand, dass es genügend schweissbar geworden war, um heiss zu einer Spitze gehämmert werden zu können. Die Analysen dieses Stabes und des ursprünglichen weissen Eisens ergaben:

	Urspr. Eisen	Aeussere Lage	Inneres
C	2,199	0,128	0,381
Si	0,947	0,781	0,919
P	0,607	0,415	0,522

Wie vorauszusehen war, reagirte das Alkalicarbonat viel energischer auf den Kohlenstoff des weissen, als auf den des grauen Roheisens, und verlief die Umwandlung in schmiedbares Eisen viel rascher. Es wurden keine Schwefelbestimmungen gemacht, doch kann es keinem Zweifel unterliegen, dass auch der Schwefel demselben Gesetze gehorcht. Die praktischen Anwendungen dieses Processes lassen sich leicht erkennen. Die Entfernung des Kohlenstoffes, Siliciums und Phosphors aus dünnen Roheisenplatten liesse sich in kurzer Zeit bewerkstelligen und wird dadurch der Process brauchbar zur Herstellung schmiedbarer Gussstücke; oder man könnte das Produkt, wenn die Zusammensetzung desselben eine entsprechende wäre, zu Stahl schmelzen. —

Ueber die Darstellung und Verwendung von hoch silicirtem Roheisen machte E. C. Pechin[1]) Mittheilung[2]). Es

1) E. C. Pechin, Metallurgical Review 1878 Tome I p. 515; Dingl. Journ. 231 p. 283 (im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 13 p. 112).
2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 25.

galt bisher als Thatsache, dass Phosphor vom Eisen *im Hohofen* nicht getrennt werden könne. Sämmtlicher in den Erzen enthaltene Phosphor findet sich im Roheisen vor und in der Schlacke nur dann theilweise wieder, wenn dieselbe eisenhaltig ist. Nach den Versuchen von J. L. Bell u. A. findet bei einer Temperatur, wie sie im Hohofengestell herrscht, stets eine vollständige Reduktion der vorhandenen Phosphorsäure statt, und selbst in der Bessemerbirne ist es L. Bell, Snelus u. A. nicht möglich gewesen, auch nur eine Spur von Phosphor zu beseitigen. Eine diesen Erfahrungen vollständig widersprechende Thatsache berichtet nun der Verf. Nach ihm werden auf der Hohofenanlage zu Gore (*Hocking County*, Ohio) Rotheisensteine von folgender Zusammensetzung verschmolzen:

Eisenoxyd	66,86	
Manganoxyd	1,10	
Kieselsäure	21,64	
Thonerde	2,35	
Kalk	1,75	Metallisches Eisen 46,8 Proc.
Magnesia	1,07	Phosphor 0,32 „
Phosphorsäure	0,735	
Schwefel	0,26	
Wasser	4,05	
	99,845	

Als *Zuschlag* dient Kalkstein, bestehend aus:

Kieselsäure	4,1
Eisenoxyd	1,2
Kohlensaurer Kalk	91,2
Kohlensaure Magnesia	3,21
	99,71

Die Beschickung des Ofens besteht aus 750 Kilogrm. Kohle, 450 Kilogrm. Erz und 225 Kilogrm. Kalkstein. Die Windpressung beträgt 0,21 Kilogrm. auf 1 Quadratcentim. bei einer Temperatur von über 425°. Von dem hierbei erblasenen *Roheisen* liegen zwei Analysen vor, nämlich:

	A	B
Graphit	2,045 Proc.	3,195 Proc.
Gebundener Kohlenstoff	0,635	1,325
Silicium	8,239	9,686
Phosphor	0,007	0,003
Schwefel	0,013	0,036

Die Analyse der das Roheisen A begleitenden *Schlacke* ergab:

Kieselsäure	43,08	
Thonerde	11,62	
Mangan	2,90	
Kalk	37,13	Phosphor 0,10 Proc.
Magnesia	2,35	
Phosphorsäure	0,23	
Schwefel	1,92	
Eisen	0,32	
	99,53	

Da nun kleine Bruchtheile des in den aufgegebenen Erzen enthaltenen Phosphors in Roheisen und Schlacke wieder erscheinen, so sei es

unzweifelhaft, dass der grössere Theil desselben durch die Hohofengicht entweicht. Man wäre versucht, anzunehmen, dass diese Austreibung des Phosphors ihren Grund in der ausserordentlich hohen Silicirung des Roheisens habe, bedingt durch die in dem Hohofen herrschende ungewöhnlich hohe Temperatur. Als Seitenstück hierzu führt E. Riley die merkwürdige Thatsache an, dass Roheisen mit 20 Proc. Sicilium, welches er erzeugte, keinen Kohlenstoff mehr enthielt, und dass seiner Erfahrung nach überhaupt mit zunehmendem Siliciumgehalt der Gehalt an Kohlenstoff abnimmt. Es ist nun möglich und sogar wahrscheinlich, dass Silicium einen ähnlichen Einfluss auf den Phosphor wie auf den Kohlenstoff hat. Akerman theilt verschiedene Analysen mit, welche in der Bergschule zu Stockholm angestellt worden sind und Obigem wenigstens nicht widersprechen. Bei der Untersuchung phosphorhaltiger Eisensteine auf trockenem Wege fand man nämlich häufig, dass ein Theil des in den Erzen enthaltenen Phosphors während der Behandlung entweicht, und ferner, dass die Summe des Phosphorgehaltes im Eisenregulus und in der Schlacke stets um so geringer ist, je höher die Temperatur war, welcher der Schmelztiegel bei dem Versuche ausgesetzt wurde. Wenn die hohe Temperatur in der That auf die Austreibung des Phosphors indirekt einen so grossen Einfluss hat, so knüpft sich an die Mittel zur möglichst starken Erhitzung der Gebläseluft ein neues bedeutendes Interesse, und bleibt es weiteren Versuchen hierin vorbehalten, ob in dieser Richtung wesentliche Fortschritte zu erwarten sind. —

J. Lawrence Smith [1]) schildert ein interessantes Siliciumeisen. Dasselbe bildete eine 3 Kilogrm. schwere Masse, welche ein Stück von einem Roheisenbarren zu sein scheint, ohne dass der Besitzer (d. h. der Verf.) den Ursprung derselben anzugeben weiss. Die Analyse ergab die Zusammensetzung 84,021 Eisen, 15,102 Silicium, 0,601 Graphit und Spuren von Mangan. Die Farbe gleicht der des Platins; das spec. Gewicht ist 6,50. Das Eisen ist brüchig, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Gusseisen und brennt stark erhitzt mit lebhafter Flamme. Von siedender Salpetersäure wird es nur sehr wenig angegriffen und ändert auch seine Oberfläche kaum; ebenso verhält sich Salzsäure, und etwas stärker wirkt Königswasser darauf ein. Brom hatte das Eisen nach 3 Monaten so gut wie gar nicht verändert, ebenso Jod; durch Chlor hatte ein 4,62 Grm. schweres Bruchstück eine Gewichtsverminderung um 0,2 Grm. erlitten. Nur in Fluorwasserstoffsäure löst es sich leicht auf, sonst wird es weder von Säuren noch von schmelzenden rothglühenden Alkalien verändert.

J. Lawrence Smith [2]) (in St. Louis) untersuchte eine krystallinische Substanz, extrahirt aus Roheisen durch Aether

---

1) J. Lawrence Smith, Chemic. News 1878 XXXVIII Nr. 996 p. 299; Compt. rend. LXXXVII p. 926; Dingl. Journ. 233 p. 83; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 92; Chem. Centralbl. 1879 p. 51.

2) J. Lawrence Smith, Compt. rend. LXXXVIII p. 888; Chem. Centralbl. 1879 p. 465.

oder Petroleum. Das Roheisen enthält, wie das Meteoreisen, Graphit, und man nimmt an, dass dieser den Zustand äusserster Vertheilung durch die Art und Weise erlangt, wie er sich aus dem geschmolzenen Metalle im Augenblicke des Erstarrens abscheidet. Der Verf. schüttelte fein gepulvertes Roheisen mit Aether oder Petroleum und überliess diesen der freiwilligen Verdunstung, wonach ganz ähnliche nadelförmige Krystalle hinterblieben, wie der Verf. früher aus Meteoriten erhielt. Diese schmelzen bei gelindem Erwärmen und verflüchtigen sich bei grösserer Hitze unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Der Hauptbestandtheil der Krystalle ist Schwefel. Der Verf. ist durch Berthelot darauf aufmerksam gemacht worden, dass er (B.) ähnliche Krystalle durch Behandlung von natürlichem und künstlichem Schwefeleisen mit Aether erhalten habe, und die Gegenwart des Kohlenstoffes dem Lösungsmittel zuschreibe, eine Ansicht, mit der sich der Verf. nicht einverstanden erklärt. Berthelot[1]) bemerkt über diese Krystalle Folgendes: Eine Prüfung derselben ergab ihre völlige Identität mit einer Substanz, die er durch Einwirkung von reinem Aether auf oktaëdrischen Schwefel, sowie auf wasserfreie Eisensulfüre erhalten hat. In allen Fällen enthielt die Verbindung Kohlenstoff, Wasserstoff und eine reichliche Menge gebundenen Schwefel, ausser dem freien Schwefel, welcher sich beim Verdunsten ausscheidet. Man erhält den Körper, wenn man gepulverten Schwefel mit Aether eine Zeitlang in der Kälte digerirt, dann filtrirt, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Zuerst scheiden sich kleine glänzende Krystalle von oktaëdrischem Schwefel ab, dann erscheinen lange prismatische Nadeln und zuletzt hinterbleibt eine nicht krystallisirende Mutterlauge, welche ein schwefelhaltiges Oel enthält. Mit Petroleumäther und selbst mit Alkohol erhält man ähnliche Produkte. Die Substanz entsteht offenbar durch chemische Einwirkung des Schwefels auf das Lösungsmittel, unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes. Diese Reaktion ist analog der des freien Sauerstoffes auf verschiedene Kohlenwasserstoffe, Aether, Alkohole und besonders Aldehyde, wobei harzige Produkte entstehen. Dass ähnliche Verbindungen auch bei der Einwirkung der genannten Lösungsmittel auf metallische Sulfurete entstehen, hat der Verf. durch direkte Versuche gezeigt, und bei den Versuchen von L. Smith ist die Bildung der krystallinischen Verbindung jedenfalls durch einen geringen Schwefelgehalt des Roheisens veranlasst. Schlüsse auf die Präexistenz krystallisirbarer Kohlenwasserstoffe in den Meteoriten seien jedenfalls nicht berechtigt. — A. Martens[2]) lieferte weitere Beiträge zur Mikrostruktur des Spiegeleisens[3]). Dieselben erstrecken sich auf Beobachtungen über die Erscheinungen auf den Schliffflächen, aus

1) Berthelot, Compt. rend. LXXXVIII p. 890; Chem. Centralbl. 1879 p. 465.

2) A. Martens, Zeitschrift des Ver. deutscher Ingenieure 1879 p. 482; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 14 p. 124.

3) Jahresbericht 1878 p. 37.

welchen folgende Schlüsse gezogen werden: a) Die Textur des reinen Spiegeleisens Fe_4C ist eine splittrig oder fasrig krystallinische, welche bei vollkommener Ausscheidung säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems erzeugt; b) die chemische Verbindung von Eisen und Mangan hat ebenfalls eine splittrig krystallinische Textur; c) das Spiegeleisen besteht aus einem mechanischen Gemenge von Fe_4C mit Kohle und Eisen ohne chemisch gebundenen Kohlenstoff, und zwar lagern sich die Bestandtheile des Gemenges regelmässig und nach bestimmten Gesetzen in einander ab, wobei der erstgenannte Bestandtheil nach dem rhombischen (fasrig, splittrig bis säulenförmig), der zweite nach dem quadratischen Systeme (tannenbaumförmig bis octaëdrisch) krystallisirt. Die Einzelbestandtheile nehmen Anlauffarben verschieden schnell an und lassen sich daher in den Schliffen scharf und deutlich erkennen. Bezüglich der Details der überaus interessanten Arbeit müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. — A. v. Kerpely[1]) berichtet über flüssige Cyan- und Chlorverbindungen im Hohofen zu Alsó-Sajó in Ungarn, welche aus dem Schlackenstich, unmittelbar bevor die Schlacke abgelassen wird, entweichen. —

III. *Entphosphorung des Eisens (resp. der Erze).*

J. E. Stead[2]) stellte Versuche an über die Entfernung des Phosphors aus den Eisenerzen mittelst *schwefliger Säure* nach den Versuchen von Jacobi[3]) Mit Cleveland-Erzen wurden folgende Resultate erzielt:

	Phosphorsäure im Erze Proc.	Phosphorsäure gelöst Proc.	Phosphorsäure zurückleitend Proc.
Nr. 1	1,73	1,64	0,09
Nr. 2	1,80	1,71	0,09
Nr. 3	1,34	1,16	0,18
Nr. 4	1,14	0,97	0,17
	durchschnittlich = 90 Proc.		

Bei diesen Versuchen wurde das Erz calcinirt und fein gepulvert und dann während 24 Stunden mit dem 30fachen Gewichte einer 10procentigen wässerigen Lösung von schwefeliger Säure behandelt. Versuche mit Stückerzen und derselben Lösung ergaben nach 3 Tagen eine Ausscheidung von nur 15 Proc. Phosphorsäure und zur Ausscheidung von 90 Proc. war eine viel stärkere Säure und Behandlung mit derselben während 10 Tagen erforderlich. Es scheint daher nach diesen Resultaten, dass der praktische Erfolg des Jacobi'schen Ver-

1) A. v. Kerpely, Zeitschrift des berg- u. hüttenm. Vereins für Steiermark und Kärnten 1878 p. 199; Dingl. Journ. 232 p. 186.
2) J. E. Stead, Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 45 p. 382; 52 p. 440; Dingl. Journ. 230 p. 274; Chem. Centralbl. 1878 p. 806.
3) Jahresbericht 1870 p. 16; 1871 p. 13; 1872 p. 10; 1874 p. 390, 462.



fahrens zum grossen Theil von den physikalischen Eigenschaften der Erze abhängig ist. Diejenigen Erze, welche nach dem Calciniren sehr porös werden, werden voraussichtlich die besten Resultate ergeben, da die chemische Natur der phosphorhaltigen Verunreinigungen in allen Fällen dieselbe ist. Es muss jedoch bemerkt werden, dass Stead's Verfahren von dem durch Jacobi empfohlenen und angewandten abweicht, insofern der Erstere eine Lösung von schwefliger Säure benutzt, während der Letztere einen continuirlichen Gasstrom anwendet, welcher beständig durch Wasserstrahlen von oben ausgewaschen wird. Letzteres Verfahren liefert jedenfalls bessere Resultate als das Stead'sche, da es nicht nur ein vollständiges Durchdringen der einwirkenden Säure gewährleistet, sondern auch in beständiger Aufeinanderfolge frische Theile des Lösungsmittels mit den Erztheilen in Berührung bringt. Verf. berichtet ausserdem über seine Versuche nach der von Forbes angegebenen Methode, welche auf der Wirkung von Steinsalz beim Zusammenschmelzen mit Eisenphosphaten beruht. Man sättigt darnach das poröse Erz mit einer starken Salzlösung, verdunstet das Wasser durch Erwärmen und calcinirt. Dadurch soll die Phosphorsäure in Wasser löslich gemacht werden, so dass zu ihrer Entfernung das Erz nur ausgewaschen zu werden braucht. Die erhaltenen Resultate waren gänzlich ungenügend, da selbst nach dem Schmelzen des gepulverten Erzes mit Salz während einer Stunde, ein vollständigeres Verfahren zur Beurtheilung der Wirksamkeit der Reaktion als das vorher angegebene, keine Phosphorsäure löslich geworden war. Ein weiteres von Stead versuchtes Verfahren war die Behandlung von Soda, darauf beruhend, dass beim Zusammenschmelzen von Soda mit phosphorsaurem Kalk sich ein lösliches Phosphat und unlöslicher kohlensaurer Kalk bilden. Nach diesem chemischen Vorgange erscheint es wahrscheinlich, dass, wenn durch eine gesättigte Lösung eine genügende Menge Soda in die Erzstücke eingeführt wird, bei darauf folgendem Calciniren die erwähnte Reaktion vor sich gehen muss, und zwar so, dass ein bedeutender Procentgehalt der phosphorhaltigen Verunreinigung in lösliche Form übergeführt wird, wenn nur die Ausscheidung durch Auswaschen leicht bewerkstelligt werden könnte. Diese Erwartung wurde bei dem Cleveländer Erze nicht erfüllt, da die Menge des Carbonates, welche in das Erz eingeführt werden konnte, sich als unzureichend erwies, mehr als blosse Spuren von Phosphor zu entfernen. —

K. List [1]) (in Hagen) giebt einen historischen Rückblick auf die Arbeiten über die Entphosphorung des Eisens [2]). Wir bringen aus der Abhandlung, die Angesichts des Thomas-Gilchrist-Processes überaus zeitgemäss ist, einen ausführlichen Auszug mit Ausnahme desjenigen Theiles, der sich auf die Patente von Thomas und Gilchrist

1) K. List, Zeitschrift des Ver. deutscher Ingenieure 1879 XXIII p. 267 (vom Verf. eingesendet den 20. Juli 1879).

2) Vergl. eine Abhandlung gleicher Tendenz von E. Gautier, Jahresbericht 1876 p. 23.

bezieht, über die wir speciell und eingehend referiren. Bald nachdem man angefangen hatte, das Eisenhüttenwesen vom chemischen Standpunkte aus zu beleuchten, ist erkannt worden, dass es nicht möglich sei, im Hohofen den Phosphor vom Eisen fern zu halten, wie solches mit dem Schwefel durch Modificirung der Verhältnisse unter den Bestandtheilen der Beschickung möglich ist. Den Grund hiervon hat schon Karsten[1]) 1840 mit den Worten ausgesprochen: „Zur Verminderung des Phosphorgehaltes im Roheisen bietet der Hohofenbetrieb kein Mittel dar, denn der ganze Gehalt an Phosphorsäure reducirt sich beim Verschmelzen der Erze zu Phosphor und verbindet sich mit dem Roheisen, ohne dass eine Spur von Phosphor oder Phosphorsäure in die Schlacken gebracht werden werden konnte". So unnöthig es auch scheinen mag, die Richtigkeit dieses Satzes jetzt noch durch Versuche zu begründen, so mögen doch die experimentellen Beweise hier mitgetheilt werden, welche H. Caron[2]) geliefert hat. Er hat Spatheisenstein in einem Tiegel durch Holzkohle reducirt, welcher phosphorsaurer Kalk beigemischt war. Der Zusatz von Kalkphosphat war so berechnet, dass, wenn sein Phosphorgehalt vollständig in das erhaltene Roheisen überging, dieses 1 Proc. P enthalten musste. Um zu erfahren, ob eine Abänderung der Mischung von Einfluss sein könne, hat er sechs verschiedene Versuche gemacht: das Eisen enthielt

bei Zusatz von 15 Proc. Kieselsäure . . .	0,92 Proc. P
„ „ „ 10 „ „ . . .	0,89 „ „
„ „ „ 5 „ „ . . .	0,87 „ „
ohne Zusatz	0,86 „ „
bei Zusatz von 5 Proc. kohlensaurem Kalk	0,82 „ „
„ „ „ 10 „ „ „	0,82 „ „

Es ergiebt sich also, dass eine kieselsäurereiche Beschickung zwar die Zersetzung des phosphorsauren Kalkes befördert, dass aber ein Ueberschuss an basischen Bestandtheilen den Phosphor nicht zurückhalten kann.

Man kann mithin nur auf zweierlei Weise aus phosphorhaltigen Erzen phosphorfreies Schmiedeeisen oder Stahl erzeugen, α) entweder muss man die *Erze vor der Verhüttung* von ihrem Gehalt an *Phosphaten* befreien, oder β) das phosphorhaltige Roheisen vor oder während der Verarbeitung zu Schmiedeeisen oder Stahl einer Behandlung unterwerfen, welche ihm den Phosphor bis auf eine unschädliche Menge, also auf wenige Zehntausendstel entzieht.

α) Da der Phosphor in den Eisenerzen als Phosphorsäure, gebunden an basische Oxyde vorkommt, als Calciumphosphat im Blackband und den Eisensteinen der Liasformation, z. B. in Luxemburg und Cleveland, als Ferriphosphat im Raseneisenstein und im Bohnerz, z. B. dem der Ilseder Hütte, so ist es nur möglich, ihn auf nassem Wege,

1) Karsten, „Handbuch der Eisenhüttenkunde". 3. Aufl. 1841. IV p. 318. Zur Zeit der zweiten Auflage: 1827 scheint dies Verhalten noch nicht bekannt gewesen zu sein.

2) Jahresbericht 1863 p. 39.

durch Auslaugen daraus fortzuschaffen, und zwar nur durch Behandeln mit schwacher Säure, welche die eigentlichen Eisenerze ungelöst lässt. Es ist in der That diese Methode im Grossen schon versucht worden. 1865 hat A. Stromeyer über seine Versuche mit dem Ilseder Erz berichtet [1]). Dieses Erz enthält 25 Proc. kohlensauren Kalk und 1,17 Proc. Phosphor und liefert ein Roheisen mit 2,8 bis 3,3 Proc. Phosphor. Es wurde geröstet, der gebrannte Kalk abgeschlämmt und der aus haselnussgrossen Stücken bestehende Rückstand 24 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der Phosphorgehalt des daraus erblasenen Eisens war von 4,3 auf 0,6 Proc. herabgegangen. Trotz diesem Erfolge und obgleich das in der Säure gelöste Phosphat als Düngmaterial verwerthet werden konnte, hat der ganze Versuch doch nur noch historisches Interesse. J. Jacobi [2]) (Hüttendirektor zu Kladno, Böhmen) liess sich im Jahre 1870 ein Verfahren patentiren, bei welchem er schweflige Säure oder Schwefelsäure anwendet; erstere ist am billigsten durch Rösten von Kiesen zu erhalten und kann direkt in die Erze geleitet werden, letztere würden Hüttenwerke vorziehen, wo zugleich eine Schwefelsäurefabrik vorhanden ist. Beide können, nachdem sie auflösend gewirkt haben, aus der Lösung wiedergewonnen werden, um von neuem zu dienen. Die Auflösung erfolgt in grossen Behältern, die, sobald die Erze erschöpft sind, entleert und bis zum völligen Auswaschen mit Wasser gefüllt werden. Dies Verfahren soll sich „glänzend bewährt“ haben. 1877 ist das Jacobi'sche Verfahren in Cleveland versucht worden. Der Eisenstein enthielt in vier Versuchen 1,14 bis 1,80 Proc. Phosphorsäure. Nach 24stündiger Behandlung des gerösteten Erzes mit 10procentiger schwefliger Säure war die Phosphorsäure bis auf 0,09 bis 0,18 entfernt, also etwa 90 Proc. beseitigt worden. Da sich indessen ergab, dass gröbere Stücke nur wenig Veränderung erlitten, so ist man von weiteren Versuchen abgestanden. (Eine eingehende Besprechung widmete E. Gautier — Jahresbericht 1876 p. 23 — dem Verfahren der Entphosphorung der Eisenerze nach Jacobi.) Auch durch Chlornatrium (und Chlormagnesium [3]). d. Red.) hat man die Eisenerze entphosphoren wollen (Rowan und Forbes). Stead [4]) erhielt beim Zusammenschmelzen von Cleveland-Eisenstein mit Fluorcalcium einen Eisenregulus, der gerade so viel Phosphor enthielt, als der wie gewöhnlich mit Zusatz von Kalkstein erschmolzene.

β) Die Arbeiten, die das Fernhalten des Phosphors während seiner Ausscheidung in elementarer Form im Hohofen oder beim Frischprocess zum Zweck haben, zerfallen in zwei Kategorien:

---

1) Jahresbericht 1865 p. 51.

2) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 16; 1871 p. 13. (Das Jacobi'sche Entphosphorungsverfahren der Eisenerze stützt sich offenbar auf die von Gerland empfohlene Methode der Lösung der Calciumphosphate aus den Knochen mittelst schwefliger Säure, Jahresbericht 1864 p. 186 und 206. D. Red.)

3) Vergl. H. Wedding, Eisenhüttenkunde, 1868 2. Abtheil. p. 508.

4) Dingl. Journ. 230 p. 275.

a) die eine sucht dem Roheisen den Phosphor zu entziehen vor dem Frischprocess,

b) die andere im Puddelofen oder im Bessemerconverter.

a) Verfolgt man zunächst die Versuche, dem Roheisen den Phosphor zu entziehen, *bevor es dem Frischprocess unterworfen wird*, so findet man zahlreiche Vorschläge, welche dahin zielen, den Phosphor in eine flüchtige Verbindung zu verwandeln. Man hat geglaubt, dies auf einfache Weise durch Erhitzen mit Chlornatrium oder Chlorcalcium zu erreichen, indem man annahm, dass hierbei das leichtflüchtige Phosphorchlorid entstehen sollte. Wintzer hat die direkte Verwendung von Chlorgas vorgeschlagen, Augustin Eisenchlorid, Couaillac 1861 ein Gemisch von Kochsalz, Walzschlacke und kohlensaurem Kalk, Tessié du Motay 1857 ein Gemisch von Eisenoxyden mit Chloriden, Kerpely 1865 ein Gemisch von Kochsalz, Salmiak und Chloreisen haltenden Laugen. Einen ähnlichen Vorschlag brachte Künzel 1874[1]), nachdem er beobachtet hatte, dass Abfälle von Eisen- und Weissblech, welche mit Salzsäure abgebeizt waren, beim Vorpuddeln von phosphorhaltigem Roheisen einen auffallend günstigen Einfluss übten. Wäre die Möglichkeit einer Entphosphorung mittelst Chlor oder Chlornatrium durch rationelle Vorversuche im Laboratorium geprüft worden, so würde man nicht so lange Zeit an sie geglaubt haben. Erst kürzlich sind Versuche von W. Baker bekannt geworden, welche ergeben, dass die Einwirkung von Chlorgas auf geschmolzenes Roheisen in Beziehung auf dessen Phosphorgehalt sehr gering ist. Dass vom Chlornatrium keine Entphosphorung des Eisens zu erwarten ist, hätte man aus der von Frese 1867 angegebenen Methode der Darstellung von Phosphoreisen von bestimmter Zusammensetzung entnehmen können, welche darin besteht, dass phosphorsaures Eisenoxydul oder -oxyd mit Kohle unter einer Decke von Kochsalz zusammengeschmolzen wird. Hier verbindet sich also das Eisen mit dem Phosphor innerhalb des geschmolzenen Chlornatriums, und es liegt keinerlei Grund vor, anzunehmen, dass etwa in höheren Temperaturen die Affinität des Chlors zum Phosphor grösser als die zum Natrium oder als die des Phosphors zum Eisen werden sollte. Auch der Nutzen des seit 1835 vielfach bei der Puddelarbeit gebrauchten Schafhäutl'schen Pulvers muss deshalb, insofern es durch seinen Kochsalzgehalt auf das Eisen reinigend von Phosphor wirken soll, allein aus diesem Grunde unwahrscheinlich erscheinen, ganz abgesehen davon, dass es kaum glaublich ist, dass das in die Glut des Puddelofens gelangte Kochsalz sich mit der Schlacke und dem Eisen mischen soll, da ja bekanntlich beim Brennen der gewöhnlichen Steinkrüge Kochsalz in den Ofen geworfen wird, weil man weiss, dass es sich darin verflüchtigt und so das Geschirre mit einer Atmosphäre umgiebt, aus welcher der Thon an seiner Oberfläche das zur Glasurbildung nöthige Natrium entnimmt. C. Wintzer nahm in

1) Jahresbericht 1874 p. 70.

England 1866 [1]) ein Patent zur Reinigung des Roheisens vom Phosphor beim Hohofenprocess sowie beim Puddeln oder Umschmelzen für Giessereizwecke durch Zusatz von Chlorcalcium oder durch Einblasen von mit Luft gemengtem Chlor. Dieses Verfahren soll in Sheffield beim Bessemern versucht worden sein. Ausführliche Versuche, welche H. Wedding auf Königshütte ausführen liess, haben ergeben, dass es auf den Phosphorgehalt keine Wirkung hatte. Nicht glücklicher ist es Th. Scheerer mit seinem Verfahren [2]) ergangen. Er liess ein geschmolzenes Gemenge von Chlornatrium und Chlorcalcium während oder bald nach dem Einschmelzen in nach dem Phosphorgehalt berechneter Menge in den Puddelofen bringen und durch fleissiges Umrühren innig mit dem Eisen mischen. Der geringe hierdurch erzielte Erfolg stand in keinem Verhältniss zu den Kosten. Als Curiosität führt der Verf. an, dass Sherman bei John Brown in Sheffield 1871 Jodkalium oder auch die Asche von Seegras in den Puddelofen oder den Bessemerconverter eingetragen hat, ohne seine Absicht, den Phosphor zu entfernen, zu erreichen, und dass J. F. Bennet nach einem amerikanischen Patent von 1868 in den Converter, nachdem das Einblasen von Luft beendigt ist, $^1/_2$ Minute lang Kohlensäure blasen will; diese soll den Phosphor zu phosphoriger Säure oxydiren und Kohlenstoff ausscheiden, der dann durch 15 Sekunden langes Einblasen von Luft wieder entfernt werden soll. Die Unmöglichkeit, hierdurch zum Ziele zu gelangen, haben direkte Beobachtungen der Einwirkung von Kohlensäure auf Roheisen von W. Baker nachgewiesen. Stein [3]) wollte den Phosphorgehalt der Erze und namentlich des Roheisens während des Puddelns durch Cyanammonium beseitigen, ohne ein Resultat zu erzielen. Guten Erfolg hat man lange Zeit hindurch von der Anwendung von Fluorcalcium gehofft. Schon 1868 hat Caron [4]) den Flussspath, Kryolith oder andere Fluorverbindungen zur Entphosphorung empfohlen, gestützt auf Versuche, bei welchen er u. a. fand, dass, als er phosphorsaures Eisen einerseits mit Kalk und Kieselerde, andererseits mit Kalk und Flussspath reducirte, das Eisen im letzteren Falle nur ein Drittel der Phosphormenge enthielt wie im ersteren. Das hier dem Flussspath nicht eine günstige, sondern der Kieselsäure eine schädliche Wirkung zuzuschreiben war, werden wir später sehen. — Nachdem schon 1869 Bowron und G. Lunge in England ein Patent auf Anwendung von Flussspath und Kryolith genommen, hat 1871 Henderson [5]) ein auf die Wirkung des Flussspaths gegründetes Verfahren ausgeführt, welches Tunner der Beachtung empfohlen hat. Ein inniges Gemenge von Flussspath mit reinen reichen Eisenerzen wird in gusseisernen Schalen ausgebreitet, in welche

1) Jahresbericht 1866 p. 24 und Wedding a. a. O. III. Abtheil. p. 282.
2) Jahresbericht 1871 p. 77; 1872 p. 9.
3) Jahresbericht 1877 p. 37; 1878 p. 161.
4) Jahresbericht 1868 p. 31.
5) Jahresbericht 1871 p. 72.

das Roheisen aus dem Hohofen abgestochen wird. Hierbei tritt eine heftige Reaktion ein, bei welcher sich Silicium und Phosphor dampfförmig unter Ausstossen von Flammenstrahlen und Rauch entfernen sollen. Die Analyse von auf solche Weise in Pittsburg gereinigtem Eisen ergab, dass der Phosphorgehalt von 0,42 auf 0,10 herabgegangen war und das daraus gepuddelte und gewalzte Eisen nur noch 0,008 Proc. enthielt. Ausserdem war das Silicium, von beiläufig 2,31 Proc. Betrag, verschwunden, der Graphitgehalt aber wie beim gewöhnlichen Feinen vermindert. Verf. bemerkt, dass man hier das neue Krupp'sche Verfahren, nur mit Zuthat des Flussspaths vor sich hat, und dass es mehr als wahrscheinlich ist, dass bei dem günstigen Resultat des Henderson'schen Verfahrens nur das Eisenoxyd thätig war und der Flussspath zur Entphosphorung nichts beigetragen hat, sondern nur durch Flüssigmachen der Schlacke nutzte. Henderson[1]) hat sich später (1874) ein ähnliches Verfahren in England patentiren lassen, bei welchem Kieselfluorcalcium angewendet wird.

Der Verf. hat oben der Beobachtung Stead's gedacht, dass den phosphorhaltigen Eisenerzen durch Schmelzen mit Fussspath kein Phosphor entzogen wird. Pourcel in Terrenoire hat nun im vorigen Jahre nachgewiesen[2]), dass sich Flussspath und Puddelschlacke oder Walzsinter ohne Zersetzung zusammenschmelzen lassen und dass beim Reduciren von phosphorhaltiger Puddelschlacke im Kohlentiegel unter reichlichem Zusatz von Flussspath sich im geschmolzenen Eisenregulus aller Phosphor wiederfindet. Anders scheint es sich nach Pourcel zu verhalten, wenn Fluorcalcium zugleich mit Kochsalz verwendet wird. Seine Untersuchungen beziehen sich auf ein von Tessié du Motay angegebenes Verfahren, nach welchem das Roheisen zuerst durch einen Feinprocess von einem Theile des Siliciums und Mangans befreit und sodann mit einem Gemenge, welches aus Flussspath, einem Chloride eines Alkali oder einer alkalischen Erde und einem salpetersauren Alkali besteht, behandelt werden soll. Es heisst im Patent: „Die zwei letzteren Klassen von Reagentien dienen zum Flüssigmachen der Fluorverbindung, deren Schlacke in Gegenwart oxydirender Körper die Eigenschaft besitzt, Phosphor, Silicium, Schwefel und Arsen mit sich fortzunehmen“. Ueber die Ausführung giebt Pourcel an, dass die beiden Operationen nach einander vorgenommen wurden und hierbei gewissermaassen die Arbeit im Bessemerconverter copirt ist. Das Ende der ersten Periode wurde wie beim Bessemern durch das Verschwinden der gelben Linie im Spectrum angedeutet und alsdann eine nach der Menge der Verunreinigung des Roheisens berechnete Menge von Flussspath, Kochsalz und Borax zugesetzt und später noch Natronsalpeter zugefügt. Bemerkenswerth ist noch besonders, dass die Steine, welche das Futter des Apparates bildeten, aus gebrannter *Magnesia* bestanden,

1) Jahresbericht 1874 p. 73.
2) Iron 1878 Nr. 277.

und dass ausdrücklich darauf hingewiesen wird, dass diese nicht durch die entstandene basische Schlacke angegriffen werden kann. Die erste Periode soll dazu dienen, die Oxyde zu liefern, welche dann die oben angegebene chemische Einwirkung von Flussspath und Chlornatrium ausüben sollen. Folglich habe man hier schon die Erfindung von Thomas und Gilchrist in ihren Principien angewendet: basisches Futter und stark basische Schlacke. Endlich erinnert Verf. daran, dass vor längerer Zeit viel davon gesprochen wurde, dass in Thale am Harz Flussspath mit gutem Erfolge beim Puddeln verwendet werde. Es wurde angegeben, dass dort aus Ilseder Roheisen durch Zusatz von $1^1/_2$ Proc. Flussspath sehniges Eisen ohne Kaltbruch erhalten würde. Man hat in Thale den günstigen Einfluss des Flussspaths ohne Zweifel richtig erkannt, indem man ihn nicht in einer chemischen Reaktion des Fluorcalciums, sondern darin zu finden glaubt, dass der Zusatz von Flussspath es möglich macht, eine zugleich leicht flüssige und doch auch stark gährende, also an Eisenoxyd reiche Schlacke zu erhalten. Von einem ganz anderen Gesichtspunkte sind die Vorschläge ausgegangen, den Phosphor durch Anwendung *stark basischer Verbindungen* zu entfernen. Hierbei soll die in der ersten Periode des Frischprocesses gebildete Phosphorsäure durch die zugefügten Basen gebunden werden und ihre starke Affinität zu diesen sie hindern, während des weiteren Verlaufes wieder reducirt zu werden und in das Eisen zurück zu gehen. Was also im Hohofen ein Ueberschuss von Kalk nicht vermag, wird während des Frischprocesses dem Kali, dem Natron, ja selbst dem Kalk zugetraut. Ein Versuch, der über den Werth dieser Theorie Aufschluss giebt, ist, so viel bekannt geworden, erst vor einem Jahr gemacht, nachdem alle auf ihr beruhenden vorgeschlagenen und versuchten Methoden fast der Vergessenheit anheim gefallen sind. Pourcel hat in einem Gebläseofen Eisen mit phosphorsaurem Natron längere Zeit in einer den Schmelzpunkt des Stahls übersteigenden Hitze erhalten und constatirt, dass, wenn die Einwirkung lange genug andauerte, der sämmtliche Phosphorgehalt des phosphorsauren Natrons an das Eisen überging. Gerade die entgegengesetzte Reaktion soll aber bei dem Verfahren von Heaton[1]), Hargreaves[2]), dem Salpeterfrischen nach Bessemer[3]) und einigen anderen stattfinden, welche wol kaum in das Stadium des Versuches im Grossen gelangt sind. Zu letzteren rechnet Verf. das Patent von Ch. Girard und J. Poulain[4]), welche eine Legirung von Kalium oder Natrium mit Roheisen anwenden wollen. Bei der doppelten Einwirkung der Dämpfe, z. B. des Natriums und der Luft, sollen sämmtliche im Roheisen enthaltenen Metalloide angegriffen werden und reines Schmiedeeisen oder Stahl entstehen Springmühl hat die Methode bei Versuchen im Kleinen bewährt gefunden.

1) Jahresbericht 1868 p. 84; 1870 p. 60.
2) Jahresbericht 1868 p. 87.
3) Jahresbericht 1868 p. 87; 1869 p. 76; 1870 p. 152.
4) Jahresbericht 1870 p. 68.

Zenger[1]) schlug 1873 vor, das weissglühende Eisen mit Hydraten der Alkalien oder alkalischen Erden zu behandeln. Das Hydratwasser soll hierbei durch das Eisen zersetzt werden, der Wasserstoff aus dem Alkali oder der Erde das Metall reduciren und dieses den Phosphor und Schwefel des Roheisens aufnehmen. Dass W. Dingley[2]) das Roheisen während des Frischens durch Aufstreuen von Natriumbisulfat von Phosphor zu reinigen sucht, erwähnt der Verf. hier nur als ein Beispiel theoretischer Spekulationen.

Im Jahre 1868 und den folgenden Jahren erregten allgemeines Interesse die Erfolge, welche Heaton, Hargreaves und Bessemer[3]) mit der Anwendung des Natronsalpeters erzielt zu haben schienen. Die ihr zu Grunde liegende Idee hatte das Bestechende, dass der Salpeter zugleich durch seinen reichlichen Sauerstoffgehalt eine rasche und lebhafte Verbrennung des Kohlenstoffs im Roheisen bewirken musste und durch seinen Natrongehalt die durch Oxydation von Phosphor und Schwefel gebildeten Säuren binden konnte. Diese Reaktion ist schon in einem früheren an Fr. Knowles 1857 ertheilten Patente hervorgehoben. Zur praktischen Ausführung ist sie zuerst durch Hargreaves in Widnes gelangt. Da es sich ergab, dass die Anwendung reinen Natronsalpeters zu gefährlich und zu sehr dem Misslingen ausgesetzt war, so formte er schliesslich Kugeln aus Eisenoxyd und geschmolzenem Salpeter und brachte von diesen die berechnete Menge an einer Stange in das im Puddelofen eingeschmolzene Roheisen. Die Nachrichten über die Beschaffenheit des so erhaltenen Produktes lauten sehr widersprechend. Bald wurde das Hargreaves'sche Verfahren durch das von Heaton in den Hintergrund gedrängt, das zuerst im Grossen in *Langley Mills* zur Ausführung kam, und von englischen Autoritäten geprüft und beschrieben wurde. Bekanntlich liess Heaton das Roheisen in einen hohen und engen mit feuerfestem Futter ausgekleideten Schacht einfliessen, auf dessen Boden sich ein cylindrischer Kasten aus Gusseisen befand, welcher mit Natronsalpeter gefüllt war. Beim Beschicken dieses Converters schmolz bald der Deckel des Eisenkastens und der Salpeter stieg nun langsam tropfenweise in der Eisenmasse empor und übte unterwegs eine oxydirende, entkohlende Wirkung aus. Das entkohlte Eisen wurde zu Luppen verarbeitet und dann, mit Spiegeleisen vermischt, im Tiegel zu Gussstahl verschmolzen. Sowohl die von Kirkaldy angestellten Festigkeitsproben als die Analysen, welche eine Verminderung des Phosphorgehalts von 1,46 auf 0,29 Proc. ergaben, machten allgemeines Aufsehen und haben sogar in H. Bessemer die Furcht erweckt, dass ihm eine gefährliche Concurrenz erwachsen sei. Jedenfalls hatte der Heaton'sche Process den Vorzug, während des Frischprocesses keinerlei mechanische Arbeit zu erfordern.

1) Jahresbericht 1873 p. 74.
2) Jahresbericht 1873 p. 74.
3) Jahresbericht 1868 p. 87; 1870 p. 152.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass wohl kein Stoff, von welchem man eine Wirkung auf den Phosphorgehalt hoffen durfte, unversucht gelassen ist. Der bleibende Nutzen, welchen alle diese Versuche hatten, besteht aber nur darin, dargethan zu haben, dass kein anderer Stoff so sehr geeignet ist, den Phosphor während der Frischarbeit — im Puddelofen oder dem Converter — aufzunehmen, als das Eisenoxyd. Dass dasselbe eine besonders grosse Affinität zur Phosphorsäure besitzt, ist längst bekannt; man hat sie — namentlich früher — vielfach bei analytischen Arbeiten benutzt, indem man sie in Lösungen von Phosphorsäureverbindungen, aus denen sie selbst durch die stärksten Basen nicht abgeschieden wird, dadurch ausfällte, dass man ihr Gelegenheit gab, sich mit Eisenoxyd zu verbinden. Auch ist durch specielle Versuche sowie durch Erfahrungen im Grossen längst erwiesen, dass, was hier auf nassem Wege geschieht, auch in glühend flüssigen Massen erreicht werden kann. Experimentelle Beweise unter möglichst einfachen Umständen sind neuerdings von Stead und L. Bell[1]) geliefert. Der erstere hat die unmittelbare Einwirkung des Eisenoxyds auf Phosphoreisen constatirt, indem er 2 Grm. Phosphoreisen, in welchem 16,6 Proc. Phosphor enthalten waren, mit Eisenoxydul zusammenschmolz (unter Reduktion von Eisen) 2,3 Grm. eines Regulus mit nur 6 Proc. Phosphor erhielt. L. Bell hat mit einer Probe von Clarence-Eisen, welches 3,637 Proc. Kohlenstoff und 1,351 Proc. Phosphor enthielt, folgende Versuche angestellt: Man nahm kleine Partien dieses Eisens direkt aus dem Hohofen und mischte sie mit geschmolzenem Eisenoxyd, so dass angenommen werden konnte, dass die Temperatur der Mischung mit derjenigen beim Eingiessen in den Converter übereinstimmte. Nach Beendigung des Versuches war der Kohlenstoffgehalt nur um 10 oder 12 Proc. vermindert, während der Phosphor auf 0,166 bis 0,085 gefallen, also um 88 bis 93 Proc. vermindert war, und — beiläufig bemerkt — nun nicht mehr als in Cumberland-Hämatiteisen betrug. Diese günstige Einwirkung des Eisenoxyds ist den Hüttenleuten schon längst als der Grund davon bekannt, dass im Frischherd oder Puddelofen der Phosphor je nach den Umständen mehr oder weniger in die Schlacken geht, so dass ihr Gehalt an Phosphorsäure sich zu beträchtlichen Mengen anhäuft. Man suchte deshalb auch schon lange die Entphosphorung durch Vermehrung des Eisenoxydgehaltes der Schlacke zu befördern. Vielerorts ist ja bei Verarbeitung von phosphorhaltigem Roheisen ein Zusatz von Walzsinter und dergleichen in regelmässigem Betriebe, so dass hierfür keine besonderen Belege aufgeführt zu werden brauchen. Ebenso ist es aber auch der im Wesentlichen aus Eisenoxyd bestehenden Ausfütterung der Oefen von Danks und Crampton zuzuschreiben, wenn von ihnen gerühmt werden kann, dass sie aus phosphorhaltigem Eisen ein besseres Produkt liefern als die gewöhnlichen Puddelöfen. Dürre hat berichtet, dass bei Hopkins,

1) Jahresbericht 1878 p. 147.

Gilkes & Co. im Danks-Ofen bei schon jahrelangem regelmässigen Betriebe 90 Proc. des Phosphorgehaltes entfernt werden, was mit Mittheilungen von Snelus übereinstimmt, welcher in zwölf Proben von Eisenschienen, die aus Cleveland-Eisen in alten Puddelöfen dargestellt waren, 0,25 bis 0,42 Proc. Phosphor fand (letztere waren beiläufig 14 Jahre gebraucht), während Proben, die aus demselben Eisen in Danks-Ofen hergestellt waren, nur 0,11 bis 0,23 Proc. Phosphor enthielten, also weniger als das Minimum der ersteren. Nach L. Bell[1]) enthält das in Cleveland beim gewöhnlichen Puddeln hergestellte Luppeneisen in der Regel 0,35 bis 0,50 Proc. Phosphor, während viele Proben des Produktes vom Danks-Ofen nur 0,047 bis 0,257 Phosphor ergeben. Auch die Erfolge, welche von dem Siemens'schen „direkten Erzverfahren" in Beziehung auf den Phosphorgehalt angegeben werden, müssen der Einwirkung des Eisenoxyds zugeschrieben werden. Wenn die Anwendung des Eisenoxyds als Entphosphorungsmittel beim Bessemern bisher versagt hat, so ergiebt sich hieraus, dass seine Wirkung an gewisse Bedingungen geknüpft ist. Mehrfache Beobachtungen haben zu dem Schlusse geführt, dass sie nur *innerhalb gewisser Temperaturgrenzen* stattfindet, und mit völliger Sicherheit ist eine *stark basische Schlacke* als erste und unerlässliche Bedingung erkannt.

Vielfach ausgesprochen, wenn auch nicht allgemein angenommen, ist die Ansicht, dass während der ersten Periode des Frischprocesses der Phosphor des Roheisens oxydirt und in die Schlacke übergeführt, später aber *bei gesteigerter Hitze* wieder reducirt und vom Eisen aufgenommen werde. Verf. führt einige der hierfür gebrachten Belege an, zunächst einen Versuch von Stead a. a. O. als Beweis dafür, dass das Eisen in grosser Hitze die Phosphorsäure reducirt. Nachdem er sich überzeugt hatte, dass dies bei Rothglühhitze nicht geschieht, brachte er reines Eisen mit Phosphorsäure zum Schmelzen und erhielt einen Regulus, welcher 15 Proc. Phosphor enthielt. Beim Schmelzen des reinen Eisens mit Puddelschlacke erhielt er einen Regulus mit 2,12 Proc. Phosphor. Ferner liess Stead eine Roheisencharge von 6 Tonnen Einsatz 15 Minuten lang im Converter durchblasen, wobei sich viel Eisenoxyd bildete. Das nicht oxydirte Eisen betrug nur wenige Procent der Masse, und aus Analogie mit den Resultaten des Puddelofenbetriebes hätte man schliessen sollen, dass nun aller Phosphor in der oxydirten Masse zu finden sei. Die mit letzterer vorgenommene Analyse ergab dagegen gerade das Gegentheil. Dieselbe Schlacke wurde später *bei niedriger Temperatur* mit geschmolzenem Cleveland-Roheisen zusammengerührt und entzog diesem 50 Proc. seines Phosphorgehaltes. L. Bell[2]) setzte eine Probe Cleveland-Eisen, welche bis auf 0,055 Proc. von ihrem Phosphorgehalte befreit worden war, bei der hohen Temperatur, welche beim Schluss des Processes in Puddelöfen vorkommt, der Ein-

1) Jahresbericht 1877 p. 82.
2) Jahresbericht 1877 p. 82.

wirkung derselben Schlacke aus, welche zu ihrer Reinigung gedient hatte. Nach Verlauf von 65 Minuten war der Phosphorgehalt des Eisens bis auf 0,153 Proc. gestiegen und nach weiteren 3 Stunden hatte er die Höhe von 0,365 Proc. erreicht. Die erwähnte Eisenprobe hatte vor der Operation einen vollständig homogenen Bruch. Bei der folgenden Untersuchung war nur die äussere Kruste krystallinisch geworden und zum Schluss hatte die ganze Masse diese Struktur angenommen. Von Bell's früheren Versuchen ist folgender besonders lehrreich. Eine Partie Clarence-Eisen wurde, nachdem im Converter fast sämmtlicher Kohlenstoff verbrannt worden war, im flüssigen Zustande zum einen Theil in einen auf gewöhnliche Weise besetzten, zum anderen in einen mit Eisenoxyd besetzten Puddelofen gebracht. Das Eisen ballte sich schon nach 5 Minuten und die Analysen ergaben

	Kohlenstoff	Silicium	Schwefel	Phosphor
Im Roheisen	3,48	2,07	0,05	1,46
Nach dem Bessemern . .	0,05	0,07	0,05	1,69
Gepuddelt wie gewöhnlich	—	Spur	—	0,74
„ mit Eisenoxyd	—	Spur	—	0,54

Hieraus zieht Bell den Schluss, „dass Kohlenstoff und Silicium bis auf Spuren durch alle bis jetzt angewendeten Reinigungsprocesse des Roheisens entfernt werden können. Der Phosphor verlässt das Eisen nur bei verhältnissmässig geringen Temperaturgraden“. Und ferner: „Aus den Analysen geht hervor, dass der Phosphorgehalt des Eisens im Puddelofen zuweilen gegen das Ende des Processes eine Zunahme erfährt. Dies führt zu der Annahme, dass in diesem Falle die Temperatur im Puddelofen oder wenigstens in einem Theile desselben eine Höhe erreicht hat, bei welcher kein Phosphor mehr oxydirt wird und dass bei dieser hohen Temperatur sogar Phosphor aus der Schlacke in das Eisen übergeht“. Die Discussion über dieses Thema kann indessen nach dem Verf. keineswegs als schon abgeschlossen gelten. Dies ergiebt sich schon aus den Verhandlungen, welche darüber in der Versammlung des *Iron and Steel Institute* zu Paris am 18. September 1878 stattfanden, wo Grüner Gelegenheit fand, sich gegen obige Ansicht Bell's auszusprechen. Die Widersprüche und Schwankungen in den Ansichten, welche nicht blos in der erwähnten Discussion über diese Frage hervorgetreten sind, werden nach dem Verf. nicht eher aufhören, als bis man consequent und scharf getrennt die beiden Faktoren beachtet, welche beim Frischprocess zur Geltung kommen: die Temperatur und die chemische Beschaffenheit der Schlacke einschliesslich des Futters. Vielleicht, meint der Verf., wird sich alsdann der Satz ergeben, dass *unter sonst gleichen Verhältnissen* die Entphosphorung durch niedrigere Temperatur begünstigt wird. Von dieser Ansicht ausgehend, hat man schon vor langer Zeit Versuche gemacht, das Verfahren der Frischarbeit abzuändern. Dass eine Vorbereitung durch blosses Feinen, falls man unter Feinprocess die Entfernung von Silicium und Mangan ohne Verminderung des Kohlenstoffgehaltes versteht, zum Ziele

führen könne, ist schon von Karsten geleugnet worden, dann aber wieder geglaubt, bis Versuche von Wedding 1866 die Unmöglichkeit bewiesen haben. Man versuchte nun, den Frischprocess unter den gewöhnlichen Verhältnissen bis zu dem Stadium fortzuführen, wo der Phosphor zum grössten Theile nebst einem Theile des Kohlenstoffs aus dem Eisen entfernt war, dann aber letzteres der weiteren Einwirkung der entstandenen, die Phosphorsäure enthaltenden Schlacke zu entziehen. Am einfachsten würde dieses Princip nach dem ersten Patente von Gjers ausgeführt werden, nach welchem das Puddeleisen oder der Puddelstahl in dem Stadium, welches dem Luppenmachen unmittelbar vorangeht, aus dem Ofen genommen und in einem Bérard'schen Ofen in einer reducirenden oder oxydirenden Flamme fertig gemacht werden sollte. Ob dies praktisch ausführbar, ist nicht nachgewiesen. Am weitesten ging die Parry'sche Methode, welche darin bestand, das Roheisen zuerst im Puddelofen durch Ueberführung in sehniges Eisen zu entphosphoren, hierauf das Produkt durch Umschmelzen im Kupolofen wieder zu kohlen und dann im Bessemerconverter in Stahl überzuführen. Wedding's Versuche, dieses Verfahren in Oberschlesien einzuführen, schlugen, wie vorauszusehen war, fehl, weil, abgesehen von dem Kostenpunkte, mit dem Phosphor ja auch das für das Bessemerm nothwendige Silicium aus dem Eisen entfernt war; sie ergaben aber neben anderen auch das bemerkenswerthe Resultat, dass beim Puddeln auf Feinkorn der Phosphorgehalt von 1,2 nur auf 0,228 Proc. herabgebracht werden konnte, während bei weiter fortgesetzter Entkohlung ein Eisen mit nur 0,07 Proc. erhalten werden konnte. Zu einem wirklichen Erfolge ist das in Rede stehende Princip durch das im vorigen Jahre patentirte Krupp'sche Verfahren gelangt; dasselbe lautet in der Fassung vom 7. Juni 1878: „Ein Verfahren zum Entphosphorn des Roheisens, bei welchem das Roheisen in flüssigem Zustande zugeführt, das gleichzeitig mit einer Feinung (Desilicirung, ohne eine solche Verringerung des Kohlenstoffgehaltes, durch welche eine chemische oder physikalische Eigenthümlichkeit gefeinten Eisens verloren geht) entphosphorte Produkt im flüssigen Zustande abgeführt und welches in einem rotirenden Ofen unter Zuhilfenahme von Eisen- und Manganoxyden theils als Herdbildner, theils als Zuschläge ausgeführt wird.“ Dass gegen dieses Patent von mehreren Seiten Einsprüche erhoben wurden, ist wegen seiner grossen Aehnlichkeit mit älteren Methoden sehr erklärlich. Besonders auffallend aber ist die Uebereinstimmung mit dem Patent von L. Bell auf Verbesserung in der Eisen- und Stahlindustrie: Das vom Hohofen kommende Eisen wird mit Eisenoxyd behandelt — natürlichem Erz oder in Schlacken oder Nebenprodukten vom Puddelprocess, die keinen oder nur wenig Schwefel und Phosphor enthalten. Das Eisenoxyd wird in einem Kupolofen geschmolzen, wobei die Temperatur nicht so hoch steigen darf, dass es zu Metall reducirt wird. Sollte es so rein sein, dass es leicht reducirbar ist, so sind Kieselsäure oder Silicate hinzuzusetzen, um die richtige Temperatur

inne zu halten. Die Hitze darf nicht so hoch steigen, dass der Kohlenstoff aus dem Eisen schnell abgeschieden wird. Es ist wesentlich für den Erfolg, dass der Phosphor möglichst vollständig oxydirt werde, ehe der Kohlenstoff angegriffen wird. Mit dem Phosphor wird auch der grösste Theil Silicium und Schwefel abgeschieden. Die Menge Eisenoxyd soll so gross sein, dass, wenn es allen Phosphor aufgenommen hat, dasselbe nicht über 7 Proc. davon enthält. Nach 5 bis 10 Minuten ist die Abscheidung des Phosphors vollendet und das Eisen wird abgelassen und zwar direkt in den Ofen, in welchem es in Schmiedeeisen oder Stahl umgewandelt wird. Bleibt das Oxyd so lange mit dem Eisen in Berührung, dass dieses durch Abnahme des Kohlenstoffgehaltes in Stahl oder Schmiedeeisen verwandelt wird, so muss dieselbe jedenfalls entfernt werden, bevor die Hitze bis zum Schmelzen des Stahls oder bis zur Schmiedbarkeit des Eisens gesteigert wird, weil sonst eine beträchtliche Menge Phosphor in das Eisen zurückgeht. Die Ausführung des Krupp'schen Verfahrens ist einer Commission des Patentamtes (A. W. Hofmann und H. Wedding[1]) in folgender Weise vorgeführt worden: „Zwei nach Krigar'schem System eingerichtete hochliegende Kupolöfen dienen zum Einschmelzen des Roheisens bei Koks und geringem Kalkzuschlag Nach je 1½ Stunden ist das für je eine Hitze bestimmte Quantum Roheisen von 5000 Kilo durchgeschmolzen und zum Abstich bereit. Es wird durch eine Rinne in den rotirenden Tellerofen geleitet. Derselbe hat 3,75 Meter äusseren und 3 Meter inneren Durchmesser, besitzt eine Neigung von 1:10 und wird durch eine Dampfmaschine in Umdrehung versetzt. Die Sohle des Ofens beseht aus einer etwa 30 Centimeter hohen Lage von Rotheisenerzen, welche bei stärkster Stahlschmelzhitze zusammengesintert sind. Der ebenfalls durch eine Erzschicht gesicherte Ofenrand ist aussen 90 Centim. hoch. Nach Vollendung einer Hitze wird der Herd ausgebessert und mit einer Schicht von 600 bis 700 Kilo lockerer Erze mit oder ohne Hammerschlag besetzt. Diese werden ebenfalls so stark erhitzt, dass eine beginnende Schmelzung eintritt. Der Ofen erhält zwei Umdrehungen während des Roheisenzuflusses, danach 5 bis 6 pro Minute. Nach etwa 5 Minuten zeigt sich eine wesentliche Veränderung des bis dahin ziemlich ruhigen Eisens; es beginnt Blasen zu werfen und aufzuspritzen. Sobald sich diese Erscheinung über das ganze Eisenbad verbreitet hat, wird das Produkt in eine Pfanne abgestochen, vermittelst derer es zum Siemens-Ofen geht. Dort wird es durch Zuschlag von Eisenerzen entkohlt, schliesslich mit Ferromangan versetzt und gegossen. Der Drehherd ist mit einem Kuppelgewölbe überdeckt, an welches er nicht vollkommen anschliesst, so dass die unter einer geringen Pressung stehenden verbrannten Generatorgase hier theilweise entweichen. Unterhalb des Ofens finden sich in zwei Paaren angeordnet die Regenera-

1) Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche findet sich Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1879 p. 201; Dingl. Journ. 233 p. 45.

toren." Die zugleich mitgetheilten Analysen weisen eine Verminderung des Phosphorgehaltes von 1,22 auf 0,11 Proc. nach.

Das Krupp'sche Verfahren ist schnell durch die Erfindung von Thomas und Gilchrist in den Hintergrund gedrängt worden. Hier findet man die praktische Durchführung des Principes, dass die Hauptbedingung für die Entphosphorung während des Frischprocesses eine *stark basische Schlacke* ist. Man hat in letzter Zeit mehrfach versucht, experimentell die Frage zu beantworten, ob freie Kieselsäure oder kieselsäurereiche Schlacken in der Hitze die Phosphorsäure austreiben; es sei aber zuvörderst daran erinnert, dass schon vor 50 Jahren Wöhler[1]) gefunden hat, dass man beim Destilliren eines Gemenges von Quarzsand, Calciumphosphat und Kohle (Beinschwarz) in Weissglühhitze freien Phosphor erhält, entstanden durch die Reduktion der durch die Kieselsäure ausgetriebenen Phosphorsäure. Bell beschrieb 1878 Versuche, aus denen hervorgeht, dass in hohen Hitzegraden die Phosphorsäure aus ihren Verbindungen mit Eisenoxyd ausgetrieben und verflüchtigt wird, und Stead hat untersucht, welche Einwirkung phosphorhaltiges Roheisen durch Eisenschlacken erleidet, welche durch den Gehalt an Kieselsäure verschieden sind. Er schmolz phosphorhaltiges Roheisen mit Eisenschlacke zusammen, welche nur unerhebliche Spuren von Phosphor enthielt und mit verschiedenen Mengen von Kieselsäure vermischt war, so dass diese bei den verschiedenen Versuchen von 10 bis 62 Proc. stieg. In denjenigen Fällen, wo nach Stead's Ausdrucksweise die Menge des in dem Oxyde enthaltenen Eisens nicht mehr als die der Kieselsäure betrug, wurde dem Eisen kein Phosphor entzogen. Wurde phosphorhaltige Puddelschlacke mit Kieselsäure vermischt, um die Phosphorsäure frei zu machen, und mit phosphorhaltigem Roheisen zusammengeschmolzen, so vermehrte sich der Phosphorgehalt des letzteren von 1,0 auf 1,33 Proc. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Siliciums und des Mangans unter diesen Umständen. In Phosphor und Silicium enthaltendem Eisen nahm in der kieselsäurereichen Puddelschlacke das Silicium ab (von 1,25 bis auf 0,75), der Phosphorgehalt nahm zu von 1,00 auf 1,33); in Spiegeleisen, welches reich an Mangan war, sank die Menge desselben von 21,5 auf 18,05 (um $^1/_7$), während der Phosphor von 0,06 auf 0,72 also auf die 12fache Menge gestiegen war. Der Kohlenstoff- und Siliciumgehalt waren ungeändert geblieben, das Mangan hatte also den Phosphor aus der kieselsäurereichen Schlacke reducirt — ein für die Theorie des Bessemerprocesses gewiss beachtenswerthes Resultat. Die Erkenntniss, dass die Entphosphorung durch die *Vermehrung der basischen Natur der Schlacke* befördert wird, hat schon vielfach die Anwendung eines Zusatzes von Kalk, um durch diesen die überschüssige Kieselsäure zu binden, veranlasst. Schon Karsten sagt über die Mittel, den Phosphorgehalt des Roheisens im

1) Poggend. Annal. XVII p. 179. (Siehe auch Kraut-Gmelin, 1872 Bd. I. 2. Abtheil. p. 95.)

Frischherd in die Schlacken zu bringen: „Vorzügliche Dienste leistet dabei ein Zusatz von 2 bis 3 Proc. von dem reinsten Kalkstein, welcher in pulverförmiger Gestalt sogleich nach dem ersten Rohaufbrechen auf das Eisen gestreut wird“ und „kaltbrüchiges Eisen sucht man durch einen Zusatz von 2 bis 10 Proc. fein gepochtem Kalk zu verbessern . . . eigene Erfahrungen haben gezeigt, dass das Eisen durch einen geringen Kalkzusatz von 2 bis 3 Proc. niemals schlechter, häufig aber besser ausfällt, nur muss der Kalk nicht kurz vor dem Herausnehmen des garen Eisens, sondern gleich nach dem erfolgten Einschmelzen und bei der beginnenden Frischoperation zugesetzt werden. Ein Kalkzusatz ist vorzüglich bei rohschmelzendem (!) Roheisen sehr zu empfehlen, weil der Kalk zugleich das Garwerden des Eisens befördert, aus welchen Gründen er auch bei garschmelzendem Roheisen nicht anzurathen ist.“ Letztere Bemerkung erklärt auch, warum bei unrationeller Anwendung von Kalk, z. B. als Besetzung der Wände des Puddelofens, sich ein ungünstiges Resultat ergeben hat, indem, wie J. Percy von mehrfachen Versuchen berichtet, dadurch faulbrüchiges Eisen erhalten wurde. Die Schlacke wird durch ein Uebermaass von basischen Bestandtheilen zu schwer schmelzbar geworden sein und konnte deshalb nicht vollständig aus dem Eisen herausgeschafft werden. — Die Anwendung von *Magnesia*verbindungen, namentlich *Dolomit*, hat sich J. B. Kunkel (in Maryland) 1876 zur Entphosphorung des Eisens patentiren lassen. Nachdem er empfohlen hat, der Hohofenbeschickung Dolomit zuzusetzen und beim Umschmelzen in dem Kupolofen zuerst eine 6 bis 30 Centim. hohe Schicht von grobzerstossenem Dolomit zu geben, so dass das geschmolzene Eisen den Dolomit passiren muss, wobei es von seinem Phosphorgehalt bis auf unwägbare Mengen befreit werde, fährt Kunkel fort: „Bei der Anwendung im Puddelofen füge ich den Dolomit direkt der Roheisencharge hinzu in Mengen, die je nach dem Phosphorgehalt des Eisens zwischen 10 und 50 Proc. von dessen Gewicht liegen, so dass während des Aufkochens das Eisen vollständig mit dem Dolomit in Berührung kommt. Auch füttere oder bekleide ich den Boden und die Seiten des Ofens mit einem Gemenge von Eisenstein und Dolomit aus im Verhältniss von 4 Th. Erz zu 1 Th. Dolomit, da diese Masse rasch durch die Schlacke gebunden wird und ein dauerhaftes vorzügliches Futter bildet, welches ausserdem durch seine chemische Einwirkung reinigend auf die geschmolzene Charge wirkt.“ Vermuthlich ist die Unwahrscheinlichkeit der angegebenen Wirkung im Hohofen und Kupolofen der Grund, weshalb auch der Vorschlag Kunkel's, den Dolomit im Puddelofen (oder Converter) zur Entphosphorung anzuwenden, in der Praxis wenig beachtet ist. Fr. C. Knowles macht Anspruch darauf, der erste gewesen zu sein, der die Schattenseite des Bessemerns, den Phosphor nicht entfernen zu können durch Anwendung einer kieselsäurefreien Ausfütterung, beseitigt habe. Er weist auf eine 1873 veröffentlichte Abhandlung und seinen darauf mit Grüner stattgefundenen Briefwechsel hin, theilt mit, dass er vor mehreren Jahren

nach dieser Methode aus Roheisen mit 1,3 Proc. Phosphor im Puddelofen Eisen mit nur 0,04 Proc. erhielt, und behauptet, solches in jeder Menge produciren zu können. Wenn Verf. auch an die Anwendung von Dolomit bei dem Verfahren von Tessié du Motay erinnert und auf die Mittheilung von Snelus verweist, dass er schon 1872 im Converter gelungene Versuche mit einem Futter aus Steinen, die im Wesentlichen aus Kalk bestanden, gemacht und sich „die Anwendung von Kalk und Kalkstein, magnesiareich oder nicht, zur Herstellung der Ausfütterung von allen Oefen, in welchen Metalle oder Oxyde im flüssigen Zustande bearbeitet werden", hat patentiren lassen, seine Erfindung aber aus geschäftlichen Rücksichten nicht weiter verfolgt hat, so will der Verf. nicht weiter erörtern, in welchem inneren Zusammenhange diese früheren Vorschläge und Mittheilungen mit der Erfindung von Thomas und Gilchrist stehen, sondern uns nur an den Ausspruch erinnern, dass grosse Ereignisse ihren Schatten vor sich her zu werfen pflegen, ein grosses Ereigniss aber ist das Thomas'sche Patent schon allein durch die grosse Aufregung geworden, die es hervorgebracht hat, wie auch sein schliesslicher Erfolg sich gestalten möge [1]. —

Paul Trasenster [2]) giebt gleichfalls eine zum Theil kritische Uebersicht über die Methoden und Vorschläge zum Entphosphoren des Eisens, die alle neueren Processe bespricht, jedoch für uns nur das interessante Factum bringt, dass Snelus seit 1872 basische Auskleidungen im Bessemerprocesse mit Erfolg zur Verminderung des Phosphorgehaltes anwendet. —

Der Thomas-Gilchrist-Process zur Entphosphorung des Bessemerroheisens [3]. Die Bestrebungen in neuerer Zeit, die Erzeugung von Flusseisen und Stahl zu vervollkommnen, gehören ohne Widerrede zu dem Bedeutendsten, was die Technik der Metallurgie je leistete. Für die Stahlfabrikation war bekanntlich nur ein sehr kleiner Theil des jährlich erzeugten Roheisens tauglich. Das Hinderniss besteht fast ausschliesslich in der Anwesenheit des Phosphors, welcher bisher nur auf dem Wege des Puddelprocesses und auch hier nur theilweise entfernt werden kann. Bei der Stahlfabrikation im Grossen und namentlich beim Bessemerprocesse lässt sich, wie unzählige Analysen der Produkte [4]) zeigen, keine Spur von Phosphor entfernen, und aller Phosphor,

1) Nach neueren Nachrichten hat sich Snelus jetzt mit Thomas und Gilchrist vereinigt. Auch im Bessemerconverter haben Snelus und Mushet einen Zusatz von Kalk zur Entphosphorung mit Erfolg angewendet.

2) Paul Trasenter, Revue universelle 1879 V p. 395; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 36 p. 314.

3) Thomas und Gilchrist, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1017 p. 219; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 215, 283 und 291; Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1879 Heft 6 p. 310, 320; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 29 p. 259; Industrie-Blätter 1879 Nr. 24 p. 206 und 209; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 24 p. 218; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 22 p. 183; 24 p. 194.

4) Vergl. z. B. die mustergültige Arbeit von G. J. Snelus, Jahresbericht 1871 p. 9 und 11.

den das dazu verbrauchte Roheisen etwa enthalten mochte, kommt ohne die geringste Verminderung in die Stahlblöcke, bez. die Eisenbahnschienen, Achsen und Bandagen etc. Für die Schienen konnte man noch einen Phosphorgehalt von 0,1 bis höchstens 0,2 Proc. dulden, für alle ferneren Anwendungen und namentlich für Qualitätsstahl würde schon der zehnte Theil dieser geringen Menge völlig unzulässig sein, und daher sind mit dem Praedominiren der Anwendung des Stahls über die Anwendung des Schmiedeeisens mit Aufwand enormer Geldmittel ununterbrochen Versuche und Anstrengungen gemacht worden, um das billigere, in Masse überwiegende, phosphorhaltige Roheisen für den Massenbedarf an Stahl- und Flusseisenprodukten dienstbar zu machen. Für den Bessemerprocess findet sich das Rohmaterial, so weit es europäische Interessen berührt, nur in den völlig phosphorfreien Rotheisensteinen von Cumberland und Westmoreland an der Westküste Nordenglands, in Spanien und Algier, in weniger einflussreicher Menge in Schweden, Steyermark, im Siegener Lande etc. Es machte daher in den betreffenden Kreisen ganz ungeheures Aufsehen, als im April 1879 aus den Berichten der grossen Clevelander Firma Bolckow, Vaughan & Co. bekannt wurde, dass das so lange ohne Erfolg gesuchte Problem, auch *phosphorhaltiges Roheisen im Converter zu verarbeiten*, nun vollständig gelöst sei. Die Zerstörung des Eisenschienenmarktes durch den auf Cumberland basirten Stahlschienenmarkt hatte das erst vor Kurzem zu riesiger Entwicklung und Prosperität herangewachsene Cleveland an der Nordostküste Englands wesentlich geschädigt und die erwähnte Firma hatte sich kurz entschlossen, um die Concurrenz der Westküste aufzunehmen und seine kostspieligen Einrichtungen auszunutzen, Hämatite aus Spanien zu beziehen, mit diesen Bessemereisen zu erblasen und darauf ein Stahlwerk zu beginnen. Der Erfolg war sofort ein durchschlagender und die seit dem letzten Herbst auf Stahlschienen gemachten Offerten erregten auf deutschem Markt den deutschen Concurrenten Schrecken und Sorgen zugleich. Mit allen technischen und financiellen Hilfsmitteln in vollendeter Weise ausgerüstet, konnte diese Firma nun mit allem Nachdruck die Bestrebungen fördern, welche die Entphosphorung ihrer eigenen unermesslichen phosphorreichen Erzlagerstätten und die Unabhängigkeit von fremden, mit der Zeit vielleicht unrentabel werdenden Import zum Ziele hatten. Sie hat ihr Ziel erreicht und damit nicht allein dem eigenen Lande, sondern allen in ähnlicher Lage befindlichen Eisendistrikten Hoffnung auf neue glänzende Entfaltung erweckt.

Der alte Bessemerprocess verläuft, wie bekannt, in Kurzem wie folgt: Das in einem Hohofen oder in einem gewöhnlichen Kupolofen geschmolzene Roheisen wird in den Converter ohne irgend welchen Zuschlag gebracht und durch ein starkes Gebläse mit kaltem Wind durchblasen, wobei der Kohlenstoff, das Silicium und etwaige sonstige Verunreinigungen aus dem Eisen herausgebrannt werden. Der Kohlenstoff verbrennt dabei mit besonders leuchtender Flamme, welche sofort ver-

schwindet, wenn aller Kohlenstoff des Roheisens verzehrt ist und damit das Ende des Processes anzeigt; gleichzeitig wird das Silicium oxydirt und mit einem Theile des verbrennenden Eisens zu einer kieselsauren Eisenschlacke vereinigt. Etwaiger Phosphor wird zwar von dieser Schlacke als Phosphorsäure gebunden, aber auch *sofort* wieder reducirt und geht an das Eisen vollständig zurück, weil die bei der hohen Temperatur stärkere Kieselsäure der schwächern Phosphorsäure den Eintritt in die Schlacke verwehrt. Nach mühevollen Versuchen fand H. Bessemer seiner Zeit in einem sehr reinen, mit wenig Thon vermengten Quarzsande, dem Ganister[1]), ein Material, womit der Boden und die Wandungen des eisernen Converters ausgefüttert wurden, welches der hohen Temperatur des Processes wirksamen Widerstand darbot. So waren die Bedingungen beschaffen und waren es bis zu der Erfindung von Sidney G. Thomas und Percy C. Gilchrist (der Kürze wegen wird das neue Verfahren von nun an der Thomas-Gilchrist-Process genannt. D. Red.) unter denen der Process gehandhabt wird.

Thomas und Gilchrist erkannten die Thatsache, dass die Entphosphorung im Converter so lange nicht vor sich gehen konnte, als saure Schlacke vorhanden war, und richteten ihr Bemühen auf die Herstellung einer basischen Schlacke, welche die Phosphorsäure im Augenblick des Entstehens zu binden vermochte. Die Schwierigkeit bestand nun darin, dass die dazu erforderlichen basischen Zuschläge durch das saure Ganisterfutter selbst neutralisirt wurden und dass das letztere deshalb durch ein basisches Futter ersetzt werden musste. Gerade in der Herstellung eines Futters, welches neben der chemischen Eigenschaft in erster Reihe die mechanische Festigkeit darbietet, ist die Hauptarbeit und im Erfolge das Hauptverdienst der mühevollen und Jahre lang dauernden Untersuchungen zu erkennen, denn die chemischen Bedingungen der Entphosphorung waren durch die Erfindungen von W. Siemens, L. Bell, P. von Tunner und Snelus längst bekannt, aber nicht die mechanischen Operationen, welche das als richtig erkannte wissenschaftliche Problem im Converter zu praktischer Brauchbarkeit führten. Die Idee, Magnesia, Bauxit (Thonerde) und Kalk zu Futter anzuwenden, musste wegen zu grosser Kosten und aus anderen Gründen aufgegeben werden. Schliesslich gelang es, in einem Dolomit des Durhamer Kohlenbeckens, dessen Zusammensetzung 48 Proc. kohlensaurer Kalk, 38 Proc. kohlensaure Magnesia, 6 bis 7 Proc. Kieselsäure, 3 bis 3½ Proc. Thonerde und Eisenoxyd ist, das geeignetste Futtermaterial zu finden. Wegen des bedeutenden, beim Brennen entweichenden Kohlensäuregehaltes musste die Masse sehr porös und aufgelockert werden, und es bedurfte zahlreicher Versuche und kostpieliger Ofenbauten, bis das neue, in Form von brauchbaren Ziegeln schliesslich von Erfolg begleitete Futter dargestellt werden konnte. Das Bindemittel

1) Jahresbericht 1868 p. 66; 1878 p. 730.

des fein zermahlenen Dolomits ist eine Lösung von Natriumsilicat oder Natronwasserglas, wovon 9 Proc. des Ziegelmaterials genommen wird. Der rohe Ziegel wird einem sehr hohen Drucke durch eine hydraulische Presse (157 Kilogrm. pro Quadratcentim.) ausgesetzt und, nachdem er lufttrocken, mit einer sehr hohen Temperatur gebrannt, wobei er 33 Proc. vom Volumen und 45 Proc. vom Gewicht verliert[1]). Schon aus der ersteren Ziffer lässt sich die Schwierigkeit der Herstellung eines genau dimensionirten, dem Converter anzupassenden Ziegels erkennen. Der gebrannte Ziegel enthält 55 Proc. Kalk, 30 Proc. Magnesia, 10 Proc. Kieselsäure und 5 Proc. Eisenoxyd. Die beiden letzteren Substanzen erschienen noch zu überwiegend, und die Patentinhaber waren bemüht, Steine von noch geringerm Kieselsäuregehalt zu erzielen. Indessen genügte schon die bisher erzielte Qualität vollständig, um in dem kleinen Versuchsconverter zu Middlesborough die Richtigkeit des Verfahrens ausser Zweifel zu stellen und nun die weiteren Versuche in den grossen Acht-Ton-Converters des neuen Stahlwerks zu Eston ohne zu grosse weitere Opfer Seitens der Firma zu veranlassen. Das Resultat war ein über Erwarten günstiges, und so steht es wol ausser Frage, dass nur verhältnissmässig wenig Zeit verfliessen dürfte, bis der neue Process mit gleicher Sicherheit wie sein alter College Bessemer einherschreiten wird.

Der Verlauf des Processes, wie er am 13. Mai 1879 den eingeladenen Gästen vorgeführt wurde, ist folgender: Das Roheisen, direkt aus dem Hohofen oder Kupolofen entnommen (5 Tons 18 Ctr.) wurde in den leeren, vorher gut vorgewärmten und mit den beschriebenen basischen Ziegeln ausgemauerten Sieben-Ton-Converter ausgegossen und unmittelbar darauf das ganze Quantum basischer Zuschläge nachgestürzt. Diese letzteren bestehen aus einem sehr reinen Kalkstein von beiläufig 92 bis 94 Proc. kohlensaurem Kalk, 4 bis $2^1/_2$ Proc. Kieselsäure, 1 bis 2 Proc. Thonerde und Eisenoxyd, dem von 20 bis 33 Proc. Eisenoxyd zugesetzt wird; dieses Eisenoxyd findet sich in unbegrenzter Menge als Abfall von dem Röstprocess der Pyrite (Pyrite oder Kiesabbrände), es ist ein feinkörniger Stoff und enthält 87,76 Proc. Eisenoxyd, 8,40 Proc. Silicium, 0,09 Proc. Phosphorsäure etc. Es wird mit dem zerkleinerten Kalkstein gemengt und in besonderen Oefen calcinirt. Das zusammengeschüttete Röstprodukt wird dann in faustgrossen Stücken, wie beschrieben, als „Zuschlag“, und zwar 20 Proc. des Eiseneinsatzes, zugesetzt. Gleich darauf beginnt das Blasen. Das Silicium geht sofort und mit constanter Geschwindigkeit, die sich nur in der letzten Periode verringert, aus dem Eisen; der Kohlenstoff widersteht während drei Blaseminuten dem Gebläse, dann geht er mit gleicher Geschwindigkeit wie das Silicium aus dem Eisen. Nur der Phosphor rührt sich nicht eher, als bis der Kohlenstoff von $3^1/_2$ Proc. auf den ursprünglichen Phosphorgehalt im Eisen, d. i. $1^1/_2$ Proc., angelangt ist; erst dann und

1) Die Patentbeschreibung der zum Thomas-Gilchrist-Processe erforderlichen basischen Ziegeln siehe unter „*Keramik*“.

zwar in den letzten 6 Blaseminuten entschliesst er sich zu weichen. In dem Augenblicke, wo sämmtlicher Kohlenstoff aus dem Eisen gebrannt und wo im alten Bessemerprocess die Charge fertig ist, ist der Phosphorgehalt noch 1 Proc. Nun beginnt das charakteristische Stadium des „Nachblasens". Beim alten Process würde durch dieses „Nachblasen", oder wie es dort heisst: „Ueberblasen", ein Verbrennen des Eisens und ein völliger Verlust der Charge bewirkt werden. Der Moment kündigt sich durch ein plötzliches Verschwinden der Kohlenflamme und, durch das Spektroskop beobachtet, durch das plötzliche Verschwinden der grünen, sogen. Roscoe'schen Linien [1]) an. Bei dem Thomas-Gilchrist-Process dagegen verhindert die Gegenwart des Phosphors das Verbrennen des Eisens, trotzdem noch $1^3/_4$ bis 3 Minuten lang nachgeblasen wird. In dieser Zeit verschwindet der Phosphor mit grosser Schnelligkeit und es bleibt nur noch bis auf ein Minimum im Eisen zurück. Sobald durch die in dieser Periode genommenen Schöpf-, Hammer- und Bruchproben die Qualität des Metalls constatirt ist, wird schliesslich nach Stillstand des Gebläses der erforderliche Spiegeleisenzusatz gemacht, welcher bei der beschriebenen Charge $9^1/_2$ Proc. Spiegeleisen mit 20 Proc. Mangangehalt betrug. Unmittelbar darauf erfolgt der Ausguss in die bereitstehenden Ingotformen. Das fertige Produkt sind dann die Stahlblöcke, aus denen ohne weitere Zwischenoperation als die der Erwärmung die Schienen etc. gewalzt werden. Wesentlich ist bei dem Process die Bildung einer reich basischen, kalkhaltigen Schlacke im ersten Stadium des Blasens. Diese Schlacke darf höchstens 20 Proc. Kieselsäure und soll mindestens 35 bis 40 Proc. Kalk und Magnesia enthalten, während im alten Bessemerprocess die Schlacke nur 1 bis 5 Proc. Kalk und Magnesia und über 40 Proc. Kieselsäure enthält. Sobald die Schlacke über 20 Proc. Kieselsäure enthält, ist die Entphosphorung trotz basischem Futter, basischer Zuschläge und trotz längern Ueberblasens nicht mehr möglich. Das auf den Eston-Stahlwerken entphosphorte Roheisen ist sogen. „*foundry forge*" Nr. 4 mit $3^1/_2$ Proc. Kohlenstoff, 3 Proc. Silicium und $1^1/_2$ Proc. Phosphor, aus welchem ein Metall mit weniger als 0,04 Proc. Phosphor erzeugt wurde. Das Futter scheint bei dem Process nur eine neutrale Rolle zu spielen und sich nicht wesentlich durch Reaktion an der Entphosphorung zu betheiligen; die letztere geschieht lediglich durch das Eisenoxyd, und damit diesem die ungehinderte Reaktion möglich wird, bilden Futter und Schlacke gewissermaassen Spalier, zwischen dem das Eisenoxydul mit der Phosphorsäure unangefochten durchpassirt [2]). Seit dem 13. Mai 1879 ist der neue Entphosphorungsprocess auf dem grossen Bessemerwerk von Bolckow, Vaughan & Co. in Southbank bei Middlesbro

1) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 94.

2) Geschichtliche Notizen über die Ausscheidung von Phosphor im Bessemer-Converter durch basisches Ofenfutter bringt die Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1879 p. 274 (daraus in Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 25 p. 222).

nach längeren Versuchen in regelmässigem Betrieb und zwar, wie berichtet wird, mit dem günstigsten Erfolg. Die erreichte Ersparniss wird zu mindestens 10 Mark pro Ton Bessemerstahl angegeben. In Deutschland haben der Hörder Bergwerks- und Hüttenverein und die rheinischen Stahlwerke die Thomas'schen Patente erworben und, wie in den Tageszeitungen mitgetheilt wird, bereits mit einer Reihe deutscher Eisen- und Stahlwerke Verträge wegen Ueberlassung der Licenz abgeschlossen gegen Zahlung einer Abgabe von 2½ Mark pro 1000 Kilogrm. Stahl und einer der Leistungsfähigkeit der Werke entsprechenden festen Gebühr, welche bis zu 180,000 Mark für einzelne Firmen bereits vereinbart worden ist. Auch die Firma de Wendel & Co. in Hayange in Lothringen hat die Licenz von den genannten beiden Werken erworben. (Für Oesterreich-Ungarn besitzt der Hörder Bergwerks- und Hüttenverein allein die von Thomas dort erworbenen Patentrechte. D. Red.) [1]) — Josef v. Ehrenwerth[2]) lieferte gleichfalls Studien über den Thomas-Gilchrist-Process, die einen überaus wichtigen und beachtenswerthen Beitrag zur Theorie und Praxis dieses epochemachenden Processes bilden. —

Das Verfahren zum Entphosphorn des Roheisens, auf welches A. Krupp[3]) (in Essen) kürzlich ein Patent (D. R. P.) erhielt (vergl. Seite 56), beruht auf Folgendem. Wenn flüssiges Roheisen mit basischen Oxyden des Eisens oder Mangans zusammengebracht wird, so entsteht eine Reaktion, vermöge der die in dem Roheisen enthaltenen Unreinigkeiten, wie Silicium, Schwefel, Mangan und insbesondere der Phosphor aus dem Roheisen ausgeschieden und in die Schlacke übergeführt werden. Es geschieht dies, indem die Eisenoxyde Sauerstoff an das Silicium, das Mangan und den Phosphor abgeben und diese Stoffe hierdurch oxydiren und verschlacken, während dabei gleichzeitig ein Theil des Eisens aus denselben Eisenoxyden frei wird und ins Metallbad übergeht oder die höhere Oxydationsstufe der zugebrachten Eisen- und Manganoxyde in eine niedrigere übergeführt wird. Der Schwefel wird als Schwefelverbindung des Eisens oder Mangans von der Schlacke aufgenommen. Durch Anwendung manganhaltigen Roheisens oder manganhaltiger Oxyde wird der Angriff der Oxyde auf den Kohlenstoff des Roheisens verzögert und wird dadurch den Oxyden mehr Zeit zur Verschlackung der genannten Verunreinigungen des Roheisens gegeben. Die patentirte Erfindung besteht nun darin, dass in Benutzung der beschriebenen Reaktion phosphorhaltiges Roheisen auf folgende Weise vom Phosphor und gleichzeitig auch vom Silicium, Schwefel und Mangan

1) Head bespricht ebenfalls den Thomas-Gilchrist-Process; vergl. Engineer 1879 XLVII p. 273; Dingl. Journ. 232 p. 452; siehe ferner Berggeist 1879 Nr. 29; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 20 p. 175.

2) Josef v. Ehrenwerth, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1878 Nr. 27—36 (Schluss der Arbeit p. 433).

3) A. Krupp, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 22 p. 194; Verhandl. zur Beförderung des Gewerbfleisses 1879 p. 271; Dingl. Journ. 233 p. 43; Chemiker-Zeit. 1879 Nr. 5 p. 52; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 106.

gereinigt wird. Flüssiges Roheisen, das entweder direkt vom Hohofen oder aus einem secundären Schmelzofen abgestochen werden kann, wird in einen rotirenden Ofen geleitet, dessen Futter aus basischen Oxyden des Eisens oder Mangans oder aus einer Mischung von beiden besteht, und in welchem überdies noch solche Oxyde in je nach der chemischen Zusammensetzung des Roheisens verschiedener Menge als Zuschläge eingebracht werden. Dieses Roheisen wird sodann während einer gewissen Zeit bei der nöthigen Temperatur der beschriebenen Reaktion ausgesetzt, und wenn der Kohlenstoff anfängt, angegriffen zu werden, abgestochen und von den Schlacken getrennt, worauf es sofort in flüssigem Zustande zu Stahl oder Eisen von beliebigem Kohlungsgrade weiter verarbeitet werden kann, indem es von dem Reinigungsofen durch Rinnen oder mittelst einer Pfanne in den Weiterverarbeitungsapparat übergeführt wird. Selbstverständlich kann es auch in Masseln gegossen und zu späterer Weiterverarbeitung aufbewahrt werden. Die Thatsache, dass hier ein entphosphortes Produkt in durchaus dünnflüssigem Zustand erzeugt wird, ist von grosser praktischer Bedeutung, weil man in diesem Zustand leicht mit grossen Massen operiren kann. Es können so grössere Mengen Roheisen, von z. B. fünf Tonnen, ohne Schwierigkeit auf einmal gereinigt werden. Die beschriebenen Oxyde können in der Form von Eisen- oder Manganerzen oder Hammerschlag oder in irgend einer sonstigen Form, in der sie in der Industrie vorkommen, oder speciell für den Zweck künstlich erzeugt werden, zur Anwendung kommen. Als Reinigungsöfen lassen sich rotirende Oefen verschiedener Construktion verwenden; in der Patentschrift sind mehrere Beispiele dargestellt, so der Pernot'sche Tellerofen und ähnliche, der Danks'sche und ähnliche, der Godfrey und Howson'sche Puddelofen etc. etc. Das Einlassen des Roheisens in den Reinigungsofen erfolgt, nachdem die Temperatur desselben soweit gesteigert ist, dass die das Futter bildenden Oxyde zu schmelzen anfangen und die als Zuschläge eingebrachten Materialien zusammengesintert sind. Die Zeit, während welcher das Roheisen der Reaktion ausgesetzt wird, ist je nach der chemischen Constitution und der Menge des zu reinigenden Roheisens verschieden. Bei einer Charge von 5 Tonnen beträgt sie ca. 5 bis 15 Minuten. Wenn das Roheisen keinen allzuhohen Procentsatz an Phosphor und den genannten anderen Unreinigkeiten hat, so werden dieselben während dieser Zeit fast vollständig entfernt, ehe der Kohlenstoff angegriffen wird. Der Zeitpunkt, wann die Reaktion unterbrochen werden muss, lässt sich sehr leicht und mit Sicherheit bestimmen. Sobald der Kohlenstoff des Roheisens angegriffen wird, macht sich dies dem Auge durch Blasenwerfen des Metalls bez. der Schlacke in sehr charakteristischer Weise bemerklich. Nach dem Eintritt dieses Blasenwerfens wird das Roheisen abgestochen und von der Schlacke getrennt. Auf diese Weise wird der Kohlenstoffgehalt des Roheisens nur in unerheblichem Maasse alterirt; das Roheisen behält vollständig die chemische und physikalische Eigenthümlichkeit eines gefeinten Eisens und es wird namentlich seine Flüssig-

keit nicht beeinträchtigt. Die Trennung des Roheisens von der Schlacke, welche die Unreinigkeiten in sich aufgenommen hat, lässt sich auf verschiedene Weise leicht bewirken. Wird das gereinigte Metall durch Rinnen abgeführt, so lässt sich die Schlacke unterwegs abfangen; wenn es in eine Pfanne abgestochen wird, so kann es unter Zurücklassung der Schlacken durch den Boden der Pfanne abgezapft werden. Die Weiterverarbeitung des flüssigen Produkts zu Stahl, Flusseisen und ähnlichen Endprodukten kann nach irgend einer der bekannten Methoden, z. B. im Siemens-Martin-Ofen etc., im Puddelofen oder auch mit den nöthigen Zuschlägen von hochsilicirtem oder manganhaltigem Roheisen im Bessemerconverter geschehen. — In ähnlicher Weise wie L. Bell, Fr. Krupp u. A. will J. Berchelmann[1]) (in Pfungstadt) Roheisen mit basischen Oxyden des Eisens oder Mangans behandeln, um es von Phosphor, Silicium, Schwefel und Mangan zu reinigen. Der betreffende Apparat (D. R. P. Nr. 3022 v. 21. Nov. 1877) hat folgende Einrichtung. Der um zwei Zapfen drehbare Apparat besteht aus einem an beiden Enden geschlossenen, mit einem Stutzen versehenen runden Gefässe aus starkem Eisenblech, welches mit einem feuerfesten, möglichst wenig Kieselsäure haltigen Futter versehen ist. Mittelst des Rades am Zapfen kann das Gefäss nach beiden Richtungen gedreht werden. Durch den zweiten Zapfen führt ein getrennter Gas- und Luftkanal in das Innere des Gefässes, um während der Operation die erforderliche Hitze zu erhalten. Gegenüber dem Stutzen ist aus demselben feuerfesten Material eine Brücke aufgeführt, welche zur etwa erforderlichen Kühlung mittelst einer durch den Zapfen geführten Leitung mit Wasser versorgt werden kann. Zur Erneuerung des feuerfesten Futters können die beiden Deckel abgenommen werden. Die Reinigung des Eisens hat (nach der Angabe des Patentinhabers) folgenden Verlauf: Zuvörderst wird das feuerfeste Futter angewärmt, was zweckmässig geschehen kann, indem das Gefäss in horizontale Lage gebracht und durch die beiden Oeffnungen Gas und Luft — oder nur Luft, wenn Koks angewendet — eingeführt wird. Alsdann wird das erwärmte Gefäss in die verticale Stellung zurückbewegt, und nimmt dasselbe dann durch die Einflussöffnung das flüssige Eisen, entweder direkt vom Hohofen oder von einem Umschmelzofen, sowie die in einem besonderen Ofen geschmolzene basische Schlacke auf. Hierauf wird das Gefäss in der dem Zufluss entgegengesetzten Richtung um 180° gedreht. Während der ersten Hälfte dieser Drehung fliesst bei genügender Höhe der Brücke nur die Schlacke in die andere Abtheilung des Gefässes, bei der weiteren Drehung folgt das Eisen und wird auf diese Weise gezwungen, durch die Schlacke zu treten, wodurch eine innige Berührung zwischen den beiden Flüssigkeiten stattfindet. Alsdann wird das Gefäss wieder um 180° zurückgedreht, und wiederholt sich diese Operation so oft, bis der Kohlenstoff aus dem Eisen zu entweichen beginnt, worauf das Abstich-

1) J. Berchelmann, Dingl. Journ. 233 p. 45.

loch geöffnet wird. Das Eisen fliesst zuerst aus; sobald die Schlacke kommt, wird man das Gefäss etwas drehen und derselben dadurch eine andere Richtung geben, so dass sie von dem Eisen geschieden wird. Man wird die Oxyde auch in festem, entweder kaltem oder lauwarmem Zustand einbringen und durch das flüssige Eisen auflösen lassen können. Erfahrungen über die Verwendbarkeit dieses Apparates liegen noch nicht vor. —

Der berühmte französische Metallurg L. Grüner[1]) äussert sich über die neuesten Methoden der Entphosphorung wie folgt: Es ist eine lang bekannte Thatsache, dass unter günstigen Umständen etwa $^{8}/_{10}$ des im Roheisen enthaltenen Phosphors durch den Puddelprocess entfernt werden kann. Das aus Roheisen mit 1,5 Proc. Phosphor gepuddelte Eisen wird daher nur 0,3 bis 0,4 Proc. Phosphor enthalten. Hierbei aber ist Erforderniss, dass die angewendeten Puddelöfen einen eisernen Herd und eiserne Wände besitzen und mit Eisenoxyd besetzt werden, und dass ferner die zu Anfang des Processes sich bildende Schlacke entfernt wird, da diese zu reich an Kieselsäure ist, um Phosphorsäure binden zu können. Schon im Jahre 1869, bei Prüfung des Heaton-Processes machte der Verf. darauf aufmerksam, dass Puddelschlacke höchstens 30 Proc. Kieselsäure enthalten dürfe, indem bei Anwesenheit kieselreicherer Schlacke das beim Puddelprocess sich bildende phosphorsaure Eisen entweder durch Kohlenstoff oder durch Eisen selbst wieder zersetzt wird und der Phosphor sich von Neuem mit dem Metall verbindet. Diese unbedingt nothwendige Bedingung einer kieselarmen Schlacke lässt sich aber beim Puddelprocess nur erreichen, wenn derselbe in den vorher beschriebenen Oefen bei einer passend niedrigen Temperatur ausgeführt wird. Fast ein halbes Jahrhundert lang und zwar bis 1830 wurde der Puddelprocess auf einem Herde von thonigem Sande ausgeführt; die hierbei gebildete Schlacke war reich an Kieselsäure und verhinderte daher die Oxydation nicht allein des Phosphors, sondern auch, bis zu einem gewissen Grade, die des Siliciums. Kam es nun zu jener Zeit darauf an, gutes Puddeleisen darzustellen, so unterwarf man das zu verpuddelnde Eisen einem vorherigen Feinprocess in Herden, welche mit eisernen Wänden versehen waren. Es geht hieraus hervor, dass der Puddelprocess zwei verschiedene Entwicklungsstufen besitzt und dass letztere in dem Bau der Oefen begründet sind. Eben solchen Entwicklungsstufen unterliegen die modernen Processe von Bessemer und Siemens-Martin, und beide Processe befinden sich gegenwärtig noch im ersten Stadium ihrer Entwickelung, indem die Apparate beider noch mit kieselsäurereichen Umfassungswänden versehen sind. In Veranlassung dieser Umfangsmauern enthält die Schlacke des Bessemer- und des Martin-Siemens-Processes mindestens 45 Proc. Kieselsäure und kaum eine Spur von Phosphorsäure; das durch diese Processe her-

1) L. Grüner, Bullet. de la soc. d'encouragement 1879 Janvier p. 26; Mai p. 245; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 15 p. 130; Dingl. Journ. 233 p. 46; Deutsche Industriezeit. 1878 p. 198; Chem. Centralbl. 1879 p. 304, 400.

gestellte Metall enthielt daher ebensoviel Phosphor und sogar einen grössern Procentsatz desselben, als das verarbeitete Roheisen. Aus diesem Grunde war es bisher nur möglich, phosphorfreies Roheisen für diese Processe zu verwenden. Ferner wurde allgemein angenommen, dass die ausserordentlich hohe Temperatur des Bessemer-Converters und der Siemens-Oefen der Abscheidung des Phosphors hinderlich wäre und auch L. Bell stellte in seinem letzten Vortrag über Entphosphorung die Behauptung auf, dass die Abscheidung des Phosphors im umgekehrten Verhältniss mit der dabei herrschenden Temperatur stattfinde. Glücklicher Weise ist aber erwiesen, dass die Temperatur keinen Einfluss auf die Entphosphorung ausübt, dass letztere vielmehr von der mehr oder weniger basischen Natur der Schlacke abhängig ist. Nach Analogie mit der Entwickelung des Puddelprocesses sollte man nun die Bessemer- und Martin-Apparate im Innern mit reichen Eisenoxyden bekleiden, allein dieser Art der Bildung basischer Schlacken steht die Schmelzbarkeit des magnetischen Eisenoxyds entgegen und hat man deshalb versucht, die Eisenoxyde durch unschmelzbare Basen (Kalk, Magnesia und Thonerde) zu ersetzen. So versuchte vor einigen Jahren Tessié du Motay in Terre-Noire die Anwendung von aus Magnesia gebildeten Steinen, indem er mit diesen einen Bessemer-Converter besonderer Form bekleidete. Die Steine erwiesen sich hinreichend unschmelzbar, indess verhinderten der hohe Preis derselben und einige andere Gründe die Fortsetzung dieser Versuche. Siemens machte auf Anregung von Lechatellier Versuche mit Bauxit zur Benutzung der darin enthaltenen Thonerde; diese Versuche wurden aber aufgegeben, da sich ergab, dass der gewöhnliche Bauxit zu reich an Kieselsäure ist. Viele Techniker richteten dann ihre Aufmerksamkeit auf Kalk, in der Absicht, mit diesem Material die Bessemer-Apparate zu bekleiden; die früheren Versuche mit Kalksteintiegeln in den Hohöfen in Chatillonais und Steyermark, sowie die mit dem Ofen, in welchem von H. Deville Platin geschmolzen wurde, regten dazu an. Kalk wird nun unbedingt dem Zwecke entsprechen, wenn ihm die erforderliche Consistenz gegeben wird, und zwar durch Hinzufügung eines Elementes, welches den Kalk verhindert, Feuchtigkeit aufzunehmen und zwischen den Operationen zu löschen. Als solche Substanz ist von dem Verf. das kieselsaure Natron vorgeschlagen worden, indem dieses den Kalk binden und härten wird, und wurde dieser Vorschlag von den G. Thomas und C. Gilchrist auf dem Blaenavon-Eisenwerke in Südwales praktisch ausgeführt. Die genannten Metallurgen bekleideten einen kleinen Bessemer-Converter, welcher 150 bis 200 Kilogrm. Eisen fasste, mit einem Gemenge von Kalkstein und kieselsaurem Natron und führten darin den Bessemerprocess in gewöhnlicher Weise aus. 5 bis 15 Proc. reiner ungelöschter Kalk wurden der Roheisencharge hinzugefügt, um die Wände des Apparates, welche 15 bis 16 Proc. Kieselsäure enthielten, zu schützen. Auf diese Weise wurde die Kieselsäure in der sich bildenden Schlacke unter 25 bis 30 Proc. gehalten und der

Phosphorgehalt in dem Bessemermetall oft auf weniger als 0,1 Proc. reducirt. Durch den Betrieb stellte sich jedoch heraus, dass die Kalksteinumfassungswände nicht genügend hart waren, um eine grössere Anzahl aufeinander folgender Chargen zu gestatten, und wurden Thomas und Gilchrist dadurch veranlasst, statt jenes Gemenges von Kalkstein und kieselsaurem Natron *Steine aus Magnesiakalkstein* anzuwenden. Dieser Kalkstein enthielt einen geringen Procentsatz Kiesel- und Thonerde. Derselbe wurde nach seinem Zerkleinen, behufs Bildung der Steine, stark gepresst und letztere bei einer ausserordentlich hohen Temperatur eine Zeit lang hindurch gebrannt. Die so hergestellten Steine waren hart und dicht, auch zerbröckelten dieselben nicht beim längern Liegen an der atmosphärischen Luft, trotz ihres Gehaltes an Kieselsäure. Nach einer in der *Ecole des mines* zu Paris gemachten Analyse besassen die Steine folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	12,3 Proc.
Thonerde	11,2 „
Eisenoxyd	1,5 „
Kalk	49,3 „
Magnesia	25,2 „
	99,5 Proc.

Ein Bessemer-Converter wurde mit diesen Steinen ausgemauert und zum Schutz der letzteren den im Converter verarbeiteten Eisenerzen ein Zusatz von Kalk und Eisenoxyd gegeben. Das verarbeitete Roheisen enthielt 1,4 bis 1,5 Proc. Phosphor. Der Einfluss der in der Schlacke enthaltenen Kieselsäure auf den Phosphor des behandelten Roheisens ergiebt sich aus den folgenden bezüglichen analytischen Bestimmungen dreier Chargen:

1. Charge. Die basischen Zuschläge waren in ungenügender Menge dem Roheisen zugesetzt.

Die Schlacke des Converters enthielt:

Kieselsäure	25,1 Proc.
Phosphorsäure	11,5 „
Kalk und Magnesia	40,0 „

Das erfolgte Bessemermetall besass einen Phosphorgehalt von 0,85 Proc.

2. Charge. Die im Converter gebildete Schlacke war quantitativ zu gering, sie enthielt einen grössern Procentsatz Phosphorsäure.

Die Schlacke enthielt:

Kieselsäure	18,8 Proc.
Phosphorsäure	14,4 „

Phosphorgehalt des Bessemermetalls 0,5 Proc.

3. Charge. Alle für den Process erforderlichen Bedingungen waren erfüllt.

Die Schlacke enthielt:

Kieselsäure	15,9 Proc.
Phosphorsäure	11,7 „

Der erfolgte Stahl enthielt nur 0,08 Proc. Phosphor.

Vorstehende Versuche liefern den Beweis, dass die hohe Temperatur des Bessemerprocesses der Entphosphorung nicht hinderlich ist, insofern die Schlacke genügend basisch und in solcher Quantität gebildet wird,

dass sie nur 11 bis 12 Proc. Phosphorsäure aufzunehmen braucht. Die Quantität der zu gebenden basischen Zuschläge ist selbstverständlich mit abhängig von dem Siliciumgehalt des zu verarbeitenden Roheisens. Ein Vergleich vorstehender Resultate des Bessemerprocesses mit den oben mitgetheilten Erfolgen des Puddelprocesses ergiebt, dass behufs Entphosphorung die Schlacke des letztern Processes nicht mehr als 30 Proc. Kieselsäure enthalten darf, während der Kieselsäuregehalt der beim Bessemerprocess erfolgenden Schlacke unter 20 Proc. bleiben muss, und ist dieses unzweifelhaft Folge der in den genannten Processen angewendeten verschiedenen Temperaturgrade. Die von L. Bell, Krupp und anderen Metallurgen angestrebten Versuche, Roheisen auf einem Herde von Eisenoxyd, und, wenn nöthig, mit einem Zusatz von Manganoxyd zu entphosphoren, werden sicher das Resultat haben, dass der grösste Theil des Phosphors ausgeschieden wird; dieses Verfahren der Entphosphorung hat jedoch den Nachtheil, dass das von Phosphor befreite Metall wieder nur Roheisen ist und durch den Process nicht gleichzeitig in Schmiedeeisen oder Stahl umgewandelt wird.

Literatur.

1) Note sur la Déphosphorisation au convertisseur Bessemer et sur la Déphosphorisation des Fontes. Par Mr. Pourcel (Ingenieur Chef des Aciéries des Terrenoire), St. Etienne 1879.

IV. *Eisengiesserei, Veredelung der Oberfläche von Eisengegenständen, Verwerthung der Hohofenschlacke.*

Ferd. Fischer[1]) (in Hannover) studirte die Vorgänge beim Schmelzen des Eisens im Kupolofen, die von metallurgischer Seite bisher etwas stiefmütterlich behandelt worden sind. So berechnet E. F. Dürre[2]) lediglich aus der Menge der verbrannten Koks, dem Düsenquerschnitt und der Windpressung, dass 17 Th. Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, 1 Th. zu Kohlensäure, oder 16,53 Th. zu Kohlenoxyd und 3,47 Kohlensäure, dass aber im Kupolofen von Krigar und Eichhorn die Kohle ausschliesslich zu Kohlensäure verbrennt. Für 1000 Th. Eisen werden 100 Th. Koks gefordert. Nach A. Ledebur[3]) ist man bei Anwendung schlesischer Schmelzkoks mit einem Aschengehalt von 11,5 Proc. und 1 Proc. Feuchtigkeit im Stande, auf 100 Kilo Koks mindestens 1500 Kilo Roheisen zu setzen; zum Füllen eines mittelgrossen Ofens sollen höchstens 450 Kilo Koks verwendet werden. Ausserdem werden 15—20 Proc. der Koks an Kalkstein zugesetzt. Rechnet man, dass durchschnittlich

1) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. 231 p. 38; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 21 p. 188; Chem. Centralbl. 1879 p. 135.

2) E. F. Dürre, Handbuch des gesammten Eisengiessereibetriebes, Leipzig 1875 Bd. II p. 107 und 291.

3) A. Ledebur, Die Verarbeitung der Metalle, Braunschweig 1877 p. 289 und 291.

in einem solchen Ofen 10,000 Kilo Roheisen in einem Schmelzen durchgesetzt werden und hieraus bei 5 Proc. Abbrand 9500 Kilo Gusseisen erfolgen, so erhält man als Gesammtkoksverbrauch für 100 Kilo Gusseisen 12 Kilo. 1 Kilo Koks mit 11,5 Proc. Asche und 1 Proc. Wasser besitzt ferner eine theoretische Wärmeleistung von 0,875 × 8080 Centim. und 1 Kilo Roheisen erfordert 250 Centim., somit ergiebt sich der Wirkungsgrad des Kupolofens $E = \frac{100 \times 250}{12 \times 0{,}875 \times 8080} = 0{,}294$. Ledebur nimmt also die Verbrennung zu Kohlensäure an. B. Kerl führt bei verschiedenen Gelegenheiten nur die von Ebelmen ausgeführten 5 Analysen von Gasen aus einem Koks-Kupolofen an; wie bereits früher hervorgehoben, haben aber diese Analysen wenig Werth. Es scheinen also keine neueren Analysen bekannt zu sein.

Tabelle I.

Zeit Uhr	Zeit Min.	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Bemerkungen
4	—	14,8	8,6	0	76,6	Seit 3 Uhr 15 Min. ist das Gebläse im Gang.
4	15	15,1	8,0	0	76,9	
4	35	16,7	3,8	0	79,5	
5	—	17,0	3,2	0	79,8	
5	10	15,5	—	0	—	
5	20	17,1	3,3	0	79,6	Die Flamme wird sehr heftig.
5	40	18,6	0,5	0	80,9	Es wird noch einmal Koks u. Eisen nachgegeben.
6	—	17,6	1,8	0	80,6	6 Uhr 5 Min. wird das Gebläse abgestellt.
3	15	7,2	2,4	10,8	79,6	3 Uhr 20 Min. beginnt das Gebläse.
3	28	16,9	5,1	0	78,0	Bereits rothgelbe Flamme.
3	40	14,8	—	0	—	1 Cubikmeter Gas enthält 67 Cubikcentim. SO_2.
3	56	14,9	7,9	0	77,2	Violette Flamme.
4	10	17,7	—	0	—	Keine Flamme.
4	15	16,0	5,6	0	78,4	Bläuliche Flamme.
4	30	15,3	7,2	0	77,5	
4	45	16,9	3,9	0	79,2	Keine Flamme.
5	4	14,4	8,6	0	77,0	Starke Flamme.
5	25	15,9	5,8	0	78,3	
5	40	18,3	0,4	0	81,3	
5	45	17,4	—	0	—	
6	—	18,0	1,2	0	80,8	Unmittelbar nachher abgestellt.

In der Tabelle I sind die am 1. und 2. Oktober 1877 ausgeführten Analysen von Verbrennungsgasen aus 2 Kupolöfen einer Eisengiesserei zu Hannover zusammengestellt. Am zweiten Tage wurden eingesetzt:

Füllkoks	360 Kilo
Schmelzkoks	855 „
Eisen	9,800 „
Kalk	225 „
Zusammen	11,240 Kilo

Ausgebracht wurden:

Eisen	9,016 Kilo
Schlacken	985 „
Zusammen	10,001 Kilo

Die verwendeten Koks hatten 6,98 Proc. Asche; die Schlacke hatte folgende Zusammensetzung:

Kalk	16,03
Magnesia	0,48
Eisenoxydul	17,23
Thonerde	6,01
Manganoxydul	2,98
Kieselsäure	56,14
Schwefel	0,30
Alkalien und Verlust . . .	0,83
	100,00

Beim Schmelzen von 1000 Kilo Eisen in diesen Krigar'schen Oefen ergiebt sich hiernach ein Schmelzverlust von 80 Kilo, an Schmelzkoks 87 Kilo, an Gesammtkoks 124 Kilo, Kalk 23 Kilo und 100 Kilo Schlacke. Die Gase aus dem Krigar'schen Ofen einer anderen Giesserei hatten folgende Zusammensetzung:

Zeit Uhr	Zeit Min.	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Bemerkungen
4	—	12,1	—	0	—	Gleich nach Beginn des Blasens.
4	18	10,5	15,8	0	73,7	
4	42	10,7	—	0	—	
4	48	15,0	7,2	0	77,8	
5	10	15,9	4,9	0	79,2	
5	23	15,2	6,8	0	78,0	5 Uhr 30 Min. wird aufgehört.

Verwendet wurden 2625 Kilo Eisen, 350 Kilo Füllkoks, 166 Kilo Schmelzkoks, davon waren 77 Kilo unverbrannt durchgegangen; an Schlacken wurden 125 Kilo erhalten. Für 1000 Kilo Eisen entspricht dies 48 Kilo Schlacke, 63 Kilo Schmelzkoks, 167 Kilo Gesammtkoks (mit 9,28 Proc. Asche). Die Schlacke hatte folgende Zusammensetzung:

Kalk	10,03
Magnesia	0,51
Eisenoxydul	15,34
Thonerde	11,55
Manganoxydul	4,02
Kieselsäure	56,04
Schwefel	0,17
Alkalien und Verlust . . .	2,34
	100,00

Die Gase aus dem Kupolofen einer dritten Giesserei hatten folgende Zusammensetzung:

Zeit Uhr	Min.	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Bemerkungen
4	25	13,8	7,9	0	78,3	Seit 4 Uhr geblasen.
4	40	15,8	4,8	0	79,4	
5	15	12,1	—	0	—	
3	55	6,2	—	0	—	Drei Tage später.
4	15	12,4	13,5	0	74,1	Seit 4 Uhr geblasen. Bläuliche Flamme.
5	6	15,4	6,5	0	78,1	Gelbliche Flamme.
5	25	15,6	4,6	0	79,8	Sehr starke Flamme, die 5 Uhr 32 Min. in Weissglut übergeht.
5	40	12,4	0	6,9	80,7	Unmittelbar nachher wird aufgehört.

Die Schlacke hatte folgende Zusammensetzung:

Kalk	15,44
Magnesia	0,49
Eisenoxydul	14,91
Thonerde	11,61
Manganoxydul	1,06
Kieselsäure	55,01
Schwefel	0,22
Phosphorsäure	0,19
Alkalien und Verlust	1,07
	100,00

Tabelle II.

Zeit Uhr	Min.	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Bemerkungen
4	54	18,2	0,6	0,3	80,9	Seit 3 Uhr 45 Min. geblasen.
5	5	17,1	2,7	0	80,2	
5	17	15,9	1,1	2,9	80,1	
5	32	17,7	2,3	0	80,0	
5	45	18,4	0,8	0	80,8	
6	—	13,5	7,8	0	78,7	Unmittelbar nachher steht das Gebläse.
3	23	15,4	5,6	0	79,0	Seit 3 Uhr 10 Min. geblasen.
3	30	12,9	7,5	0	79,6	Probe eingeschmolzen und im Labor. untersucht.
3	45	9,5	18,4	0	72,1	
4	15	12,5	12,5	0	75,0	
4	40	15,3	7,0	0	77,7	
4	52	15,0	6,2	0	78,8	Probe eingeschmolzen.
5	5	14,2	8,9	0	76,9	
5	32	17,4	2,4	0	80,2	
5	45	15,0	—	0	—	
6	—	14,5	—	0	—	
6	5	14,7	11,9	0	73,4	Bald darauf Gebläse abgestellt.

In der Tabelle II sind die Analysen der Gase aus zwei anderen Kupolöfen einer vierten Eisengiesserei in Hannover zusammengestellt. Das Schmelzresultat war nach Brandes folgendes:

	a	b
Eingesetzt: Schottisches Eisen .	3800 Kilo	5100 Kilo
Altes Eisen . . .	2800	3300
Zusammen	6600	8400
Gussproduktion	6168,6	7860,5
Mithin Schmelzverlust	431,4	539,5
Koksverbrauch zur Füllung . .	350	375
„ „ Schmelzung .	362,5	562,5
Zusammen	712,5	937,5
Davon wiedergewonnen . . .	150	175
Demnach verbrannt	562,5	762,5
Kalkverbrauch	100	130
Gefallene Schlackenmenge . .	200	253

Berechnet man diese Angabe auf 1000 Kilo eingesetztes Eisen, so ergeben sich folgende Resultate:

	a	b
Schmelzverlust . . .	65	64
Schmelzkoks	55	67
Gesammtkoks . . .	85	91
Kalk	15	15
Schlacke	30	30

Die verwendeten Koks hatten folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	81,07
Wasserstoff	0,98
Sauerstoff und Stickstoff . .	3,22
Schwefel	1,10
Wasser	1,42
Asche	12,21
	100,00

Die Asche bestand aus:

Kalk	15,02
Magnesia	0,98
Eisenoxyd	10,40
Thonerde	12,12
Manganoxyd	Spur
Kieselsäure	60,56
	99,08

Die am zweiten Tage erhaltene Schlacke bestand aus:

Kalk	10,16
Magnesia	0,84
Eisenoxydul	20,98
Thonerde	10,68
Manganoxydul	4,01
Kieselsäure	50,48
Schwefel	0,18
Alkalien und Verlust . . .	2,67
	100,00

Die Versuche werden unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Eisens, der specifischen Wärme, der Temperatur der Gase u. s. w. fortgesetzt. —

E. v. Köppen [1]) (Giessereidirektor in Würzburg) bespricht kritisch die physikalischen und chemischen Veränderungen in dem Spiegeleisen während des Umschmelzens im Kupolofen zum Bessemerprocess. Bei der grossen Ausdehnung und der steigenden Wichtigkeit der Flusseisen-Industrie, welche allmälig in der Schienenfabrikation das Schweisseisen zu verdrängen droht, hielt es der Verf. für angezeigt, sich mit einer bisher in wissenschaftlicher Beziehung etwas stiefmütterlich behandelten Roheisensorte, dem Spiegeleisen, eingehender zu befassen. Die Wichtigkeit des Spiegeleisens für die Stahlindustrie zeigt dessen Verwendung in allen Zweigen derselben, der Tiegelstahl-, Flammofenstahl- (Siemens-Martinstahl-) und Bessemerstahl-Fabrikation. Man benutzt es, wie bekannt, sowol beim Siemens-Martin- als Bessemer-Process zur Rückkohlung des absichtlich zu weit entkohlten Eisens. Seine Wirksamkeit, die praktisch ausser Zweifel ist, beruht theoretisch nicht nur auf seinem hohen Kohlenstoffgehalt, sondern eben grade auf seiner eigenthümlichen Natur und Zusammensetzung und wird von H. Wedding dahin erklärt, dass das im Spiegeleisen enthaltene Mangan vermöge seiner leichten Oxydirbarkeit sich mit den in dem flüssigen Bessemerprodukt befindlichen Sauerstoffbläschen verbindet und so dem Stahl grössere Festigkeit verleiht, eine Erklärung, welche übrigens andere Einflüsse nicht ausschliesst (und die noch dazu nicht allgemein adoptirt ist. d. Redakt.). In Königshütte wurden vor einigen Jahren zu der etwa 9000 Kilo Roheisen betragenden Bessemercharge jedesmal 525 Kilo schwedisches Spiegeleisen in drei Gichten zu je 175 Kilo in einem gewöhnlichen kleinen Kupolofen umgeschmolzen. Der Kalkzuschlag war sehr gering, etwa 15 Kilo für die Charge, und dient nur zur Verschlackung des Aschengehaltes der Koks, welcher nach eigener Bestimmung durchschnittlich 8,44 Proc. beträgt. Der Kalkstein ist aus den Brüchen von Chorzow und Lagiewnik und enthält nach einer Analyse des Hüttenmeisters Sattler:

SiO_2	4,350
Al_2O_3 . . .	2,126
Fe_2O_3 . . .	0,740
Mn_2O_3 . . .	Spuren
CaO	50,443
MgO	0,535
CO_2 und H_2O .	40,925
	99,119

Der Wind wurde in einem kleinen Roots-Gebläse erzeugt und kalt angewendet. Es wurden nun Proben von fünf auf einander folgenden

1) E. v. Köppen, Dingl. Journ. 232 p. 52 (im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 21 p. 188; Chem. Zeit. 1879 Nr. 21 p. 271; Chem. Centralbl. 1879 p. 408).

Chargen genommen und zwar je eine Durchschnittsprobe von den drei zu jeder Charge in den Ofen gelangenden Gichten rohen Spiegeleisens und eine Schöpfprobe beim Abstich, bei welchem jedesmal der Ofen ganz entleert wurde; letztere wurde langsam unter leichter Bedeckung von Formsand erkalten gelassen. Endlich wurde eine Schlackenprobe und zum Vergleich ferner auch von reinem Bessemer-Roheisen vor und nach dem Umschmelzen im Kupolofen eine Probe genommen. Auf Silicium wurden alle Proben nach der gewöhnlichen Methode analysirt, auf Kohlenstoff mit dem Ullgren'schen Apparat (nur das Bessemer-Roheisen durch Elementaranalyse), auf Mangan abweichend von der gewöhnlichen Methode durch Fällung des Mangans mit Brom und Bestimmung desselben als Mn_3O_4, auf Phosphor nach Eggertz'scher, auf Schwefel nach Johnston'scher Methode, und zwar wurde auf letztere beiden Bestandtheile nur je eine Probe analysirt, weil der Gehalt an demselben äusserst gering und ohne Wirksamkeit ist. Die Procent-Resultate der Analysen waren folgende:

I. *Bessemer-Roheisen.*

	Si	Mn	C (chem. geb.)	C (Graphit)	Gesammt-C
Vor dem Umschmelzen	2,27	3,67	2,06	2,52	4,58
Nach „ „	2,44	2,58	2,56	2,11	4,67

II. *Spiegeleisen.*

Nr.	Vor dem Umschmelzen					Nach dem Umschmelzen				
	Si	Mn	C	P	S	Si	Mn	C	P	S
1	0,14	14,81	3,98			0,50	8,96	4,13		
2	0,12	14,25	4,40			0,49	10,52	4,62		
3	0,12	14,98	4,48			0,42	11,06	4,60		
4	0,40	16,24	4,62			0,66	10,98	4,96		
5	0,33	14,93	3,63	0,0814	0,00	0,41	12,03	3,67	0,1182	0,0043

III. *Schlacke von Spiegeleisen.*

SiO_2	33,63	
Mn	20,47	
CaO	21,45	Den Rest auf Sauerstoff von Fe und Mn
Al_2O_3	11,73	
Fe	5,95	
	93,23	

Die grossen Abweichungen in dem specifischen Gewicht des weissen Roheisens erklärt der Verf. durch die bekannte Thatsache, dass sich in Legirungen die specifischen Gewichte bedeutend ändern, und zwar keineswegs nach dem Verhältniss der einzelnen Metalle, und das hier vorliegende Eisen mit seinem hohen Mangangehalt wol als Legirung in dieser Hinsicht betrachtet werden kann, wie denn auch eigene Versuche bei Probe Nr. 3 und 5 ein specifisches Gewicht von 8,16 und 8,29 ergaben, ein Resultat, welches die Annahme unterstützt, dass die chemische Constitution, d. h. die Lagerung der Moleküle, einen be-

stimmenden Einfluss auf das specifische Gewicht ausübt. Karsten führt folgende Zahlen an:

Spiegeleisen von Müsen (Spiegel)	7,889
„ (anderes Stück) .	7,459
„ „ „ .	7,648
Spiegeleisen von Hammhütte	7,614
„ „ „	7,787
„ „ „	7,666

Ferner Dürre:

	Vor dem Umschmelzen	Nach dem Umschmelzen
Spiegeleisen . . .	7,606	7,1771
„ . . .	7,6582	7,1136

Eigene Versuche ergaben folgende Resultate:

	Vor Umschmelzen		Nach Umschmelzen	
Probe 3	8,16 spec. Gew.	Mn 14,98 Proc.	7,76 spec. Gew.	Mn 11,06 Proc.
„ 4	8,29 „	„ Mn 16,24 „	7,81 „	„ Mn 10,98 „

Zu bedauern ist es, dass bei den Angaben Karsten's der Mangangehalt des Spiegeleisens fehlt, da derselbe entschieden auf das specifische Gewicht einwirkt. Wenigstens scheint dies nach des Verf.'s Ermittlungen mit Probe Nr. 3 und 4 der Fall zu sein; der bedeutende Unterschied im Mangangehalt (1,26 Proc.) geht auch mit einem Unterschied von 0,13 im specifischen Gewichte Hand in Hand. Ebenso entspricht der Abnahme des Mangangehaltes beim Umschmelzen ganz die Abnahme des specifischen Gewichtes; bei Probe 3 sinkt jener von 14,98 auf 11,06, also um 3,92 Proc., dieses von 8,16 auf 7,76, also um 0,40 Proc.; bei Probe 4 ist die Abnahme des Mangangehaltes noch stärker, nämlich 5,26 Proc., dem ähnlich auch die Verminderung des specifischen Gewichtes um 0,48 folgte. Anscheinend widerspricht dem Gesagten der Umstand, dass die Probe 4 nach dem Umschmelzen trotz des etwa geringeren Mangangehaltes ein etwas höheres specifisches Gewicht hat als Nr. 3; doch ist der Unterschied in beiden Beziehungen so unbedeutend und kann eben deswegen sehr leicht durch nicht bemerkte Umstände, wie rascheres oder langsameres Erkalten, hervorgerufen sein, dass er gegenüber den ersterwähnten auffälligen Erscheinungen nicht ins Gewicht fällt. Die Thatsache der Verminderung des specifischen Gewichtes des Spiegeleisens erwähnt auch Dürre, indem er sagt, dass je mehr beim weissen Roheisen der Spiegeleisencharakter hervortritt, desto mehr die Schwere zunimmt. Die specifische Wärme des Spiegeleisens beträgt nach K. v. Mayrhofer 0,1182 und 0,1197, ist also grösser als die anderen Roheisensorten, welche nach demselben zwischen 0,1176 bis 0,1182 schwankt. Ein Einfluss des Umschmelzens konnte nicht festgestellt werden. Was Farbe und Glanz anlangt, so zeigte das Spiegeleisen vor dem Umschmelzen an Krystallflächen den eigenthümlichen Krystallglanz, entweder ganz silberweiss, oder auch auf dem ganz frischen Bruch bunt angelaufen, eine auffallende Erscheinung, welche übrigens auch Dürre schon bemerkt hat; nach dem Umschmelzen hatte es ein gleichmässig weisses, mattes Aussehen. Eng

hiermit zusammen hängt Krystallisation, Textur und Gefüge. Die Flächen sind zwar nur Krystallrudimente und deuten nach Wedding auf das klinorhombische System, nach v. Mayrhofer auf das rhombische. Wedding führt in seinem Handbuch der Eisenhüttenkunde an, dass das Spiegeleisen in seinem festen Zustande der Formel $(FeMn)_4C$ oder einer ihr nahe kommenden Zusammensetzung entspräche, eine Ansicht, welche sämmtliche eigenen Analysen bestätigen. Ebendaselbst frägt der Verf. nach zuverlässigen Analysen, die annähernd dem von Gurlt angenommenen Viertel-Carburet Fe_4C entsprächen, ohne bedeutend Mangan zu enthalten. Prickarts stellte dem Verf. eine solche Analyse zur Verfügung, welche er aber selbst als auffallende Ausnahme seiner langjährigen Praxis anführt. Es war ebenfalls schwedisches Spiegeleisen, das im J. 1865 in Hörde verwendet wurde, einen grauen Rand und im Innern Spiegelflächen von 1 Centim. Länge zeigte. Proben davon waren leider nicht mehr vorhanden:

	C (chem. geb.)	C (Graphit)	Mn	Si	P	S
Spieg. Partie	4,010	0,157	0,100	0,265	0,019	0,002
Grauer Rand	1,625	2,909	0,120	0,264	?	0,005

Ferner führt Prickarts an, dass er in Hohofensauen im Siegerlande öfters grosse Spiegelflächen gefunden habe, während das Eisen sonst die Constitution und die Zusammensetzung gewöhnlichen weissen Roheisens gehabt habe, ferner auch, dass in Hörde gut krystallisirtes Spiegeleisen mit etwa 1,5 Proc. Mangan erblasen wurde, welches strahliges Eisen zwischen den Krystallflächen enthielt und einen grauen Saum hatte. Bemerkenswerth ist, dass das ersterwähnte schwedische Spiegeleisen als Zusatz zum Bessemern absolut unverwendbar war und keine andere Wirkung hatte, als der Zusatz gewöhnlichen Roheisens (wol wegen des geringen Mangangehaltes), den Stahl zum Walzen untauglich machte, trotzdem dass der geringe Gehalt an Phosphor, Schwefel und Silicium unmöglich einen nachtheiligen Einfluss üben konnte, und trotz des verhältnissmässig hohen Kohlenstoffgehaltes. Das krystallinische Gefüge war nach dem Umschmelzen, wie oben gesagt, völlig verschwunden, vielmehr in ein strahliges übergegangen, trotzdem die Probestücke langsam erkalteten, was sich nicht nur bei diesen zeigte, sondern auch bei einer grossen Masse, die sich in den Boden eingefressen hatte und bei einer Reparatur des Ofens entfernt und zerschlagen wurde, die also jedenfalls sehr langsam erkaltet war. Es erklärt sich diese Erscheinung nach Dürre und Mayrhofer dadurch, dass die Spiegelbildung nur dann eintritt, wenn Erzeugungs- und Schmelztemperatur nahe zusammentreffen, nach Aussage von Praktikern (die übrigens Dürre an einer anderen Stelle bestätigt), wenn man behufs der Spiegelbildung das Eisen unter einer Schlackendecke erstarren lässt. Die Härte des Spiegeleisens, sowie seine Sprödigkeit ist bedeutend und ist es unbedingt die härteste Roheisensorte. Es ritzt vor dem Umschmelzen Glas, wenigstens mit den Krystallkanten, hat also nach der Kirwan'schen Härtescale die Härte 8;

nach dem Umschmelzen war dies nicht mehr der Fall. Auch verliert es durch das Umschmelzen an Sprödigkeit, was mit der Veränderung der Krystallisation und des Gefüges zusammenhängt. Das rohe Spiegeleisen zersprang beim Zerschlagen leicht und zeigte an allen Bruchflächen Krystallisationsflächen, während das umgeschmolzene bedeutend schwerer zu zerschlagen war und auch nicht die Erscheinung des vielfachen Zerspringens zeigte, wie ja auch Textur und Gefüge von selbst auf eine grössere Cohäsion hinweisen.

Ueber die Festigkeit des Spiegeleisens liegen keine Versuche vor, wol weil die Resultate keinen praktischen Werth besitzen, da dasselbe bis jetzt nur als Zusatz zur Stahlerzeugung dient. Das Spiel des umgeschmolzenen Spiegeleisens war abweichend von dem des grauen Eisens und zeigte kleine, bis etwa 2 bis 3 Centim. Durchmesser haltende, viereckige Sternchen, im Wesentlichen nicht von dem Spiel des vom Hohofen fallenden Spiegeleisens verschieden, welches Verf. anderwärts beobachtet hatte. Was die Veränderungen der chemischen Eigenschaften anlangt, so gaben die oben zusammengestellten Analysen zuerst eine geringe Zunahme an Silicium, und zwar von 0,12 bis 0,66 überhaupt; doch ist zu beachten, dass die drei Proben, die nur 0,12 Proc. Silicium vor dem Umschmelzen enthielten, eine Zunahme bis 0,50 Proc., also um 0,38 Proc., zeigen, während die siliciumreicheren Proben 4 bis 5, erstere um 0,26, letztere nur um 0,08 Proc. zunimmt, das sehr siliciumreiche Bessemerroheisen auch blos um 0,17 Proc. Es scheint also beinahe, als ob der Siliciumgehalt des Spiegeleisens einen gewissen Maximalsatz nicht überschritte. Die Zunahme von Silicium an sich ist leicht erklärlich, wenn man die Schlackenanalyse betrachtet. Es geht Eisen und Mangan, letzteres sogar bedeutend, in die Schlacke über. Die gesammte Menge des Eisens ist also vor den Formen absolut geringer, als die ursprünglich eingesetzte. Es wäre also sehr wol denkbar, dass selbst, wenn keine anderen Ursachen mitwirkten, blos dieselbe Menge von Silicium, die in dem ursprünglichen Einsatz war, sich auf die nun geringere Eisenmenge vertheilte und so einen erhöhten Procentsatz ergäbe. Es ist aber sehr wol anzunehmen, dass im Kupolofen im Kleinen derselbe Process stattfindet wie im unteren Theile des Hohofens, etwa von der Reduktions- und Kohlungszone abwärts. Die Vorgänge in der Schmelzzone sind jedenfalls dieselben. Das Spiegeleisen geht plötzlich aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand über und durchläuft nicht, wie die anderen weissen Roheisensorten, erst einen teigigen Zustand. In diesem flüssigen Zustand nun, bei der grossen Hitze, welche der hohe Kokssatz und der enge Schmelzraum erzeugt, sind alle Bedingungen vorhanden, um eine Reduktion des Siliciums aus der Schlacke, die sich aus dem geringen Kalkzuschlag, mechanischen Verunreinigungen des Eisens und hier hauptsächlich aus dem Abbrand des feuerfesten Ofenmaterials zusammensetzt, und eine Ueberführung in das Eisen zu bewirken. Dieselben Umstände bewirken eine Zunahme an Gesammtkohlenstoffgehalt, der hier nur in chemisch

gebundenem Zustande vorhanden war. Graphit wurde nirgends gefunden. Auch hier bei der sehr geringen Zunahme, die sich in den Grenzen von 0,04 bis 0,34 bewegt, ist sowol anzunehmen, dass diese geringe Zunahme keine absolute ist, sondern nur eine relative, d. h., dass der Gesammtkohlenstoffgehalt des ursprünglichen Einsatzes sich auf eine geringere Menge vertheilt, als auch, dass analog den Vorgängen im unteren Theile des Hohofens, eine Kohlung des Eisens, wenn auch in geringem Maasse, stattfindet. Bei der niedrigsten Zunahme ist aber auch möglich, dass Kohlenstoff verbrennt und trotzdem der Procentgehalt, allerdings nur um so wenig, höher ist, was mit anderen Umständen zusammenhängen mag. Dieselbe Beobachtung bestätigt die Roheisenanalyse; auch hier nimmt der Gesammtkohlenstoffgehalt zu. Auf die Bildung des Graphits wirken so viel andere auch äussere Umstände ein, dass die Abnahme desselben übrigens eine bei allen grauen Roheisensorten zu beobachtende Erscheinung, und die Zunahme an chemisch gebundenem Kohlenstoff allein noch nicht entscheidend ist. Anzuführen wäre an dieser Stelle noch die bemerkenswerthe Thatsache, dass in Königshütte im Kupolofen allerdings einmal Eisen gefeint wurde, als die Düsen nach abwärts geneigt eingesetzt wurden. Doch ist dies ein abnormer Fall, welcher mit den Principien des Umschmelzens im Kupolofen, zum Zweck des Bessemerns wenigstens, nichts gemein hat. Der Mangangehalt des Spiegeleisens nimmt beim Umschmelzen bedeutend ab. Abgesehen von den Analysen der Schlacken, die eine starke Verschlackung des Mangans beweisen, kann man es schon an dem rein äusserlichen, aber sehr charakteristischen Zeichen des Manganrauches, der beim Ende des Kupolofen-Processes aus dem Schornstein steigt, bemerken. Das Mangan hat das Bestreben, sich aus dem flüssigen Eisen auszuscheiden und nach oben zu steigen; daher enthalten bisweilen in ein und demselben Stück Eisen die oberen Schichten mehr Mangan als die unteren, wenn die Massel dazu dick genug ist. In den Hohöfen zur Erzeugung des Spiegeleisens bemüht man sich, einen möglichst langsamen Hohofengang herzustellen, um das Mangan mit dem Eisen möglichst lange einer reducirenden Wirkung auszusetzen. Im Kupolofen fällt diese Wirkung fort, es wirken vielmehr auf eine Oxydation des Mangans die zwar hohe Temperatur, welche aber doch geringer ist als die Erzeugungstemperatur, unter welcher sich Mangan reducirt, ferner die saure Schlacke, endlich die geringe Pressung des Windes. Schliesslich verbrennt Mangan selbst auf dem kurzen Wege vom Kupolofen bis in die Birne, vor deren Mündung die Proben genommen wurden. Die Abnahme des Mangangehaltes beträgt 2,90 bis 5,85 Proc., also $^1/_5$ bis $^1/_3$ des Gesammtmangangehaltes des rohen Spiegeleisens; bei dem Bessemerroheisen 1,09 Proc., also auch etwa $^1/_3$ des Gesammtgehaltes. Die Beobachtung, dass das rohe, völlig schwefelfreie Spiegeleisen etwas Schwefel aufnimmt, ist leicht aus dem Schwefelkiesgehalt der Kohle zu erklären, aus welcher die verbrauchten Koks bereitet werden. Diese Annahme von Schwefel

ist übrigens so gering (0,0043 Proc.), dass sie ohne jeden Einfluss ist. Die Zunahme des Phosphorgehaltes ist eine oft bestätigte Erscheinung. Sie erklärt sich ebenso, wie die Zunahme von Silicium und Kohlenstoff, durch Oxydation von Eisen und Mangan, also Vertheilung des ursprünglichen Gehaltes auf eine geringere Menge. Ausserdem enthalten aber die Königshütter Koks nachgewiesenermaassen alle Phosphor, den das Eisen beim Umschmelzen stets mit aufnimmt. Die Zunahme betrug 0,0368 Proc. bei Probe 5. Vergleicht man diese chemischen Veränderungen im Zusammenhange unter einander, so ergiebt sich nach der oben gegebenen Uebersicht folgende neue Tabelle:

	Durch das Umschmelzen wurde bewirkt:		
Probe	Zunahme von Si	und C	Abnahme von Mn
1	0,36 Proc.	0,15 Proc.	5,85 Proc.
2	0,37	0,22	3,73
3	0,30	0,12	3,92
4	0,26	0,34	5,26
5	0,08	0,04	2,90

Die Proben 1 bis 3 zeigen ein ziemlich constantes Verhältniss der Zunahme von Si + C, nämlich 0,51, 0,59 und 0,60 Proc., wären also eine analytische Bestätigung der Annahme von Wedding, dass sich Silicium und Kohlenstoff im Eisen ergänzen, aber auch, wenn man unter Zuhilfenahme der ersten Tabelle den Gehalt an Kohlenstoff und Silicium zusammen vor dem Umschmelzen mit dem Gehalt an beiden Stoffen nach dem Umschmelzen vergleicht, erhält man dies bestätigende Resultat:

Probe	Vor dem Umschmelzen Si + C	Nach dem Umschmelzen Si + C
1	4,12 Proc.	4,63 Proc.
2	4,62	5,11
3	4,60	5,02
4	5,02	5,62
5	3,96	4,08

Je grösser der Gehalt an Silicium und Kohlenstoff im rohen Spiegeleisen, desto grösser auch im Verhältniss die Zunahme und daher auch der Gehalt an beiden Elementen in dem umgeschmolzenen Eisen. Wedding hat allerdings bei der oben angeführten Hypothese nur graphitreiches Roheisen im Sinne; doch kommt bei den hier vorliegenden Versuchen in Betracht, dass der immerhin sehr bedeutende Mangangehalt sämmtlichen Kohlenstoff als chemisch gebundenen im Eisen bedingt und die Ausscheidung von Graphit verhindert. Analyse 5 widerspricht dem eben Gesagten übrigens auch nicht, bestätigt vielmehr dasselbe, da der Gehalt an Silicium und Kohlenstoff ursprünglich gering, mithin auch die Zunahme durch das Umschmelzen, wenn auch auffallend, klein ist. Leider war bei dem Kupolofenbetrieb, bei den durch die Bessemerei bedingten lokalen Verhältnissen, gemeinschaftlicher Windleitung zu beiden Oefen, gemeinschaftlichem Manometer und vor Allem bei dem durch keinerlei störende Versuche zu unterbrechenden Gange die Beobachtung eines einzelnen Spiegeleisenofens so erschwert, dass nicht aus dem Ofengange selbst erklärt werden kann, dass die

Charge, welcher die Probe 5 entnommen wurde, kälter ging als die vorhergehenden; doch beweisen dies die analytischen Resultate. Die Zunahme 0,07 an Silicium und 0,04 an Kohlenstoff ist sehr gering; also war jedenfalls die Temperatur nicht hoch genug, um Silicium aus der Schlacke zu reduciren, oder eine Kohlung des Eisens zu bewirken, welche bei den anderen Proben, wenn auch im geringeren Maasse, doch wol stattfindet. Im Gegentheil kann hier bei der niedrigen Temperatur, wie oben erwähnt, die Zunahme an Kohlenstoff als eine relative aufgefasst und angenommen werden, dass Kohlenstoff verbrennt, wie man das bei jedem Kupolofen bei schlechten Koks, oder bei zu geringer Menge derselben, oder bei zu geringer Windpressung beobachten kann. Die geringe Abnahme des Mangangehaltes (2,90 Proc.) scheint dieser Annahme auf den ersten Blick zu widersprechen, da im Allgemeinen feststeht, dass je niedriger die Temperatur ist, desto mehr Mangan verschlackt wird. Es kommt aber hier erstens in Betracht, dass die Abnahme nicht gerade abnorm gering ist, im Verhältniss zu den Proben 2 und 3, wo die rohen Proben beinahe denselben Mangangehalt haben wie Probe 5; andererseits — und dies ist am wesentlichsten — stehen der Mangan- und Kohlenstoffgehalt in enger Beziehung zu einander, da das Mangan den Kohlenstoff chemisch bindet. Ausserdem wirken bei der Verschlackung von Mangan noch mancherlei Nebenumstände, mehr oder weniger saure Schlacke, Windpressung u. a., mit, die sehr wol einmal eine Abweichung zur Folge haben können. Fasst man sämmtliche Resultate in physikalischer und chemischer Beziehung zusammen, so ergiebt sich, dass durch den Umschmelzprocess im Kupolofen das Spiegeleisen an specifischem Gewicht abnimmt, der Glanz verschwindet, die Farbe sich ändert, die Krystallisation in eine strahlige Textur übergeht, die Härte abnimmt, die Cohäsion vergrössert wird und die Festigkeit ziemlich dieselbe bleibt; ferner, dass der Gehalt an Silicium, Kohlenstoff und Phosphor zunimmt, Schwefel in das Eisen übergeht, Mangan dagegen bedeutend abnimmt. Was die Bedeutung dieser Veränderungen anlangt, so steht jedenfalls fest, dass dieselben für die Verwendung in der Praxis keinen schädlichen Einfluss ausüben. Die direkt schädlichen Bestandtheile, Silicium (das hier als schädlicher Bestandtheil mit zu erwähnen ist, da das Spiegeleisen erst am Ende des Bessemerprocesses zugesetzt wird), Phosphor und Schwefel bleiben weit hinter der Schädlichkeitsgrenze zurück und sinken auf ein Minimum herab, wenn man berücksichtigt, dass 525 Kilo Spiegeleisen als Zusatz zu 9000 Kilo Roheisen in der Bessemerbirne dienen. Dagegen ist der Kohlenstoffgehalt so gross, dass er selbst bei sehr stark entkohltem Roheisen noch zur Rückkohlung und Umwandlung in Stahl genügt, und auch der Mangangehalt bedeutend genug, um (nach Wedding's Hypothese) durch Oxydation die Sauerstoffblasen, die den Stahl sonst undicht und brüchig machen würden, zu vertreiben. Es verdient daher nach dem Verf. das Umschmelzen im Kupolofen bei Weitem den Vorzug vor dem Flammofenprocess, welcher früher allgemeiner üblich war, da

hierbei das Eisen durch den Zutritt der Luft immer gefeint wird, d. h. Kohlenstoff und allerdings auch Silicium und Phosphor abgiebt, im Hinblick aber auf die geringe Menge der letzteren Bestandtheile kein so hoher Vortheil, um den grösseren Verlust an Kohlenstoff und Mangan aufzuwiegen. Ausserdem wird durch den Flammofenprocess leicht mehr Schwefel dem Eisen zugeführt, abgesehen davon, dass der Flammofen einen höheren Brennmaterialverbrauch und genauere Wartung nöthig macht. Zu einem ununterbrochenen Betriebe, wie er auf grösseren Bessemerhütten die Regel ist, hält der Verf. den Kupolofen für weit geeigneter. — r[1]) veröffentlichte eine eingehende Abhandlung über die Fabrikation von Giessereiroheisen (zum Auszuge nicht geeignet). —

Nach dem *Iron age* bringt *Dingler's Journal*[2]) ein Referat über die Herstellung von Hartgusswalzen. Man stellte dieselben früher aus Stahl dar; die Fabrikation derselben bot aber insofern grosse Schwierigkeiten, als die grössere Härte des Stahls auch ein besseres Material erheischte und nebenbei mehr für das Auge als zu praktischem Zwecke, eine glatte Oberfläche beansprucht wurde. Um diesen beiden Erfordernissen zu genügen, nahm man seine Zuflucht zum Hartguss. Allein sehr bald zeigten sich auch hier nicht zu unterschätzende Uebelstände. Die unter Walzen zu erzeugenden Fabrikate zerfallen bekanntlich in Façonstäbe und in Platten. Der Coquillenguss bewirkt nun zwar eine harte Oberfläche des Gussstückes; allein diese Härte nimmt nach dem Inneren der Masse zu fortschreitend ab. Da nun jede Walze, welche zur Stahlfabrikation dienen soll, mehr oder weniger tiefe Cannelirungen erhält, deren Zweck darin besteht, aus dem schweisswarmen Block den gewünschten Stab herauszupressen, so ist einleuchtend, dass die vollgegossene Hartgusswalze diesen Zweck nur sehr mangelhaft erfüllen kann, weil die ausgedrehten Theile einen geringeren Grad von Härte besitzen als die Oberfläche. Eine weitere Schwierigkeit in Bezug auf die Dauerhaftigkeit von Hartgusswalzen besteht darin, dass der äussere, beim Giessen abgeschreckte Theil sich plötzlich bis zu einem gewissen Grade zusammenzieht und erstarrt, während die innere, flüssig bleibende Masse ihr Volum zu bewahren bestrebt ist. Dadurch entsteht natürlich in der Walze eine mehr oder weniger heftige Spannung, welche selbst unter geringer Kraftäusserung, häufig sogar schon beim Erkalten, ein Springen derselben veranlassen kann. Dieser Uebelstand ist um so schwerwiegender, als das Schwindmaass mit der Stärke des Eisens wächst. Für das Auswalzen von Stahlplatten stellen sich nun aber noch grössere Schwierigkeiten ein. Zunächst wird während des Walzens der mittlere Theil der Walze stets wärmer als die beiden Enden und dehnt sich in Folge dessen mehr aus als letztere. Dies bedingt, dass Blechwalzen nach der Mitte zu concav ausgedreht werden müssen, um nach vollständiger Erhitzung gleich starke Bleche zu liefern. Hierbei

1) Dingl. Journ. 231 p. 372.
2) Iron 1878 XII p. 297; Dingl. Journ. 232 p. 152.

lässt sich aber nie umgehen, dass die Walze zu Anfang und zu Ende der Walztour sich nur allmälig erhitzt, bezieh. abkühlt und damit an Volum wächst und schwindet, was für das Fabrikat die entsprechenden Uebelstände herbeiführt. Schliesslich schädigt die stets sich wiederholende hohe Erhitzung und darauf folgende Abkühlung der gehärteten Oberfläche die Walze in weit höherem Grade als deren Inanspruchnahme durch das Auswalzen selbst. Sämmtliche oben angeführte Mängel lassen sich dadurch beseitigen, dass man die Walzen in der Coquille und auf eisernem Kern hohl giesst und gleich beim Guss mit den dem Zwecke entsprechenden Cannelirungen versieht. Es wird dadurch erreicht, dass das Gussstück sich sowol von aussen als von innen gleichmässig abkühlt und zusammenzieht, und somit jede Spannung in der Masse selbst vermieden. Dadurch, dass das Innere der Walze der Berührung mit atmosphärischer Luft zugänglich wird, entsteht eine weniger hohe Temperatur während des Walzprocesses und eine gleichmässige Ausdehnung in jedem Querschnitt der Walze; letztere kann somit cylindrisch abgedreht werden und liefert trotzdem Fabrikate von vorher genau bestimmbarem Querschnitt. Durch das Eingiessen der Cannelirungen werden sowol deren Vertiefungen, als deren Erhöhungen gleich hart und bieten daher keine Veranlassung zu einseitigem Verschleiss. Abgesehen davon, dass die Dauerhaftigkeit hohl gegossener Hartgusswalzen bedeutend grösser ist als diejenige der voll gegossenen, ereignet es sich in Folge des grösseren Gewichtes der letzteren nicht selten, dass sich deren Zapfen warm laufen, wodurch neben einem vermehrten Kraftaufwand der Betriebsmaschine und grösserem Schmiermaterialverbrauch die Gefahr entsteht, dass dieselben rissig werden und abbrechen. Bei hohl gegossenen Walzen tritt dieser Fall höchst selten ein und ist selbst die gewöhnliche Wasserbespülung nicht nothwendig. Es erscheint auf den ersten Anblick nicht schwierig, den gestellten Ansprüchen gerecht zu werden. Dagegen muss indessen erwähnt werden, dass während einer Zeitdauer von etwa 20 Jahren in dem bezeichneten Sinne Versuche mit hohl gegossenen Walzen gemacht worden sind, ohne zu dem gewünschten Resultate zu gelangen, weil sämmtliche Walzen dieser Fabrikationsmethode im Betriebe zersprangen. Erst in der neuesten Zeit ist es gelungen, diesem Uebelstande zu begegnen, und ein 12monatlicher Betrieb (nähere Angabe fehlt in der Quelle) mit dem glänzendsten Erfolge liefert hierzu den schlagenden Beweis. —

J. Treumann[1]) (Privatdocent an der techn. Hochschule in Hannover) veröffentlicht eine ausführliche und sehr lehrreiche Arbeit über die Mittel zum Schutze des Eisens gegen das Rosten[2]), aus welcher wir einen Auszug dem Jahresberichte einverleiben.

---

1) J. Treumann, Zeitschrift des Architekten- und Ingenieur-Vereins zu Hannover 1879 Bd. XXV Heft 3 (der Redaktion eingesendet den 28. Juli 1879).

2) Ueber eine sehr sorgfältige Arbeit über die Ursachen des Rostens des Eisens (Dissertation, Hannover 1872) von v. Hutten ist Jahresbericht 1873 p. 71 referirt worden. Auch ist eine gediegene Arbeit über das Rosten des

I. *Das Rosten des Eisens.* Was den Vorgang der Rostbildung betrifft, so hat man früher angenommen, dass sich Eisen, welches, mit einer dünnen Lage Wasser bedeckt, den Einflüssen der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist, an seiner Oberfläche in Oxydhydrat verwandelt, indem es, den von dem Wasser gelösten Sauerstoff der Luft aufnehmend, in Eisenoxyd übergeführt wird und als solches mit einem Theile des Wassers in chemische Verbindung tritt. Erst 1870 hat Calvert[1]) (in Manchester) nachgewiesen, dass neben Sauerstoff und Wasser auch die niemals in der Atmosphäre fehlende Kohlensäure ein wesentlicher Faktor in der Rostbildung ist. Calvert hat sowol ermittelt, dass Ferrocarbonat einen integrirenden Bestandtheil des Rostes bildet, wie auch durch eine Reihe von Versuchen gezeigt, dass Eisen am leichtesten in einem Gemenge von feuchter Kohlensäure und Sauerstoff rostet, dass es dagegen nicht rostet, wenn man entweder vollständig trockene Kohlensäure und Sauerstoff, oder wenn man feuchte Kohlensäure, oder endlich feuchten Sauerstoff auf dasselbe einwirken lässt. Eisen, welches der Einwirkung reinen Sauerstoffes ausgesetzt ist, rostet nach Calvert's Ermittelungen nicht. Lässt man einen Theil desselben in unter dem Sauerstoff befindliches Wasser tauchen, so bedeckt sich dieser Theil mit Eisenoxydhydrat; aber der in dem ursprünglich nur mit Sauerstoff gefüllt gewesenen Theile des Gefässes nachweisbare Wasserstoff rechtfertigt den Schluss, dass das Eisenoxyd seine Bildung einer Wasserzersetzung verdankt, die dadurch erklärlich ist, dass das Eisen stets fremde Metalle, wenn auch in geringer Menge enthält, und dass durch diesen Umstand elektrische, eine Wasserzersetzung und in Folge derselben eine Oxydation des Eisens herbeiführende Ströme verursacht werden. Hiernach ist der Vorgang der Rostbildung in allen Fällen auf die gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure, Wasser und Sauerstoff, sowie unter Umständen auf eine, mittelbar der Verunreinigung des Eisens durch fremde Metalle zuzuschreibende, Wasserzerlegung zurückzuführen. Der Eintritt des Rostens wird beschleunigt, wenn die feuchte Luft, deren Einwirkungen das Eisen dargeboten wird, kleine Mengen von Schwefelwasserstoff enthält, weil dieser die Bildung von Schwefeleisen veranlasst, welches sich bald durch Oxydation in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt; auch kleine Mengen von Chlor, Salzsäure oder Essigsäure begünstigen die Rostbildung[2]). Dass Eisen, welches der Einwirkung von salzhaltigem Wasser ausgesetzt ist, namentlich aber solchem Wasser, welches Chlorverbindungen, namentlich Chlormagnesium, Kochsalz, Salmiak, Chlorkalium, Chlorbarium, Chlorcalcium gelöst enthält, sehr energisch rostet, sobald der Zutritt von atmosphä-

---

Eisens von Moritz Meyer in Berlin (Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie 1831 Bd. X p. 233), welche bereits manche, von neuern Forschern für *neu* gehaltene Beobachtung enthält, der Berücksichtigung werth! D. Redakt.

1) Jahresbericht 1870 p. 39.

2) Vergl. Bonsdorf, Poggend. Ann. XLII p. 332.

rischer Luft stattfindet, ist erst in neuerer Zeit wieder von A. Wagner[1]) durch zahlreiche Versuche erhärtet worden. Je glatter die Oberfläche des Eisens, um so langsamer vollzieht sich die Rostbildung. Der Rost pflegt stets zunächst in den mit Hammerschlag erfüllten Rissen aufzutreten und von hieraus sich zu verbreiten. Bemerkenswerth ist auch die Verschiedenheit, welche die verschiedenen Eisenarten bezüglich der Rostbildung aufweisen. Das kohlenstoffreichste harte Gusseisen widersteht der Rostbildung am längsten, während das kohlenstoffärmste, reine Eisen unter gleichen Verhältnissen sehr schnell rostet.

II. *Schutzmethoden*, auf Verhinderung der gleichzeitigen Einwirkung der rosterzeugenden Faktoren beruhend. 1) *Fernhalten der Kohlensäure.* Es ist bekannt, dass Eisen unter Wasser, welches kleine Mengen von Kali, Natron, Kalk, Ammoniak, Borax enthält, nicht rostet. Ebenso kann man Eisen durch Lösungen von Potasche oder Soda gegen Verrostung schützen. Die schützende Wirkung der genannten Mittel hält Monate lang vor, sobald ein gewisses Maass der Verdünnung nicht überschritten wird; sie hört indessen auf, nachdem die fraglichen Lösungen sich mit Kohlensäure vollständig gesättigt haben. Der letztere Umstand spricht für die Annahme, dass die Wirksamkeit der genannten Mittel lediglich auf der Eigenschaft freier und selbst kohlensaurer Alkalien beruht, Kohlensäure chemisch zu binden, als deren Zutritt an das Eisen zu verhüten. In der Praxis wird dieses Schutzverfahren vielfach zur Erhaltung ausser Betrieb gesetzter Dampfkessel benutzt, indem man die Kessel mit Kalkmilch füllt, oder Sodalösungen zu demselben Zwecke verwendet. Selbstverständlich ist von Zeit zu Zeit eine Erneuerung der Schutzmittel erforderlich, welche nach Sättigung mit Kohlensäure ihre Wirksamkeit einbüssen. 2) *Fernhalten des Wassers.* Dass sich Eisen in trockener Luft hält, ohne eine Spur von Rostbildung zu zeigen, ist ebenfalls bekannt. Es beruht hierauf eine zweite Methode zur Erhaltung ausser Betrieb gesetzter Dampfkessel, nach welcher die Kessel nach gehöriger Reinigung (durch Feuer) getrocknet und darauf geschlossen werden. Da dies Verfahren nicht genügt, um das Eindringen von feuchter Luft zu vermeiden, stellt man nach Burstyn's Vorschlage in dem Kessel flache Gefässe auf, die mit nussgrossen Stücken geschmolzenen Chlorcalciums gefüllt sind. Nach von Burstyn in grossem Maassstabe angestellten Versuchen hat sich dieses Schutzverfahren durchaus bewährt und empfiehlt sich mit Rücksicht auf die unerheblichen Kosten zur allgemeinen Anwendung. Selbstverständlich muss auch das Chlorcalcium von Zeit zu Zeit durch frisches ersetzt werden, sobald seine Wirksamkeit nach Aufnahme einer grösseren Wassermenge verringert, bezw. erschöpft ist. 3) *Fernhalten des Sauerstoffs.* Gleichwie feuchte Luft, der die Kohlensäure entzogen ist, oder kohlensäurehaltige, aber wasserfreie Luft auf das Eisen eine zerstörende Wirkung nicht auszuüben vermag, so lässt auch luftfreies Wasser das Eisen völlig

1) Jahresbericht 1875 p. 918.

unbeeinflusst, vorausgesetzt, dass der Luftzutritt und mit demselben eine neue Aufnahme von Sauerstoff und Kohlensäure durch das Wasser gänzlich ausgeschlossen bleibt. Man hat auch diese Erfahrung zur Erhaltung ausser Betrieb gestellter Dampfkessel benutzt, indem man dieselben bis an die Decke mit Wasser füllt und alsdann schliesst. Gelangt hierbei nicht ausgekochtes, luftfreies, sondern gewöhnliches Brunnenwasser zur Verwendung, welches stets Kohlensäure und Sauerstoff gelöst enthält, so tritt zwar zunächst Verrostung ein, dieselbe vermindert sich aber und hört auf, wenn der fernere Luftzutritt vermieden wird. Werden jedoch Kesseltheile durch Sinken des Wasserstandes in Folge der Temperatur-Differenzen vom Wasser entblösst und dringt Luft in den vom Wasser befreiten Raum, so tritt an den betreffenden Stellen, namentlich an der Berührungsstelle zwischen Wasser und Luft, eine sehr energische Rostbildung auf. Da es nun ohne besondere Vorkehrungen unmöglich ist, den Kessel stets vollständig mit Wasser gefüllt zu erhalten und das Eindringen von Luft zu verhüten, so ist der Erfolg dieses Schutzverfahrens ein zweifelhafter, ja es kann die Anwendung desselben eine erhebliche Schädigung der vom Wasser entblössten Stellen des Kesseleisens nach sich ziehen. 4) *Schutz durch Kontakt.* Ebenfalls unmittelbar auf einer Verhinderung des Zutrittes von Sauerstoff an das Eisen beruht der nach einer vielfach verbreiteten Ansicht wirksame Schutz durch Kontakt, d. h. der Schutz, welchen man dem Eisen durch innige Berührung mit einem elektro-positiven Metalle — in der Regel wird Zink namhaft gemacht — verleihen kann. Soweit sich dieser Schutz auf in atmosphärischer Luft befindliches Eisen bezieht, haben direkte Versuche seine Unzulänglichkeit [1]) dargethan. Werden blanke Eisendrähte, an welche ein Stückchen Zink angeschmolzen ist, daneben Drähte ohne Zink und endlich Drähte, welche vorher durch Erhitzung bis zum Blauanlaufen mit einer dünnen Oxydschicht überzogen sind, unter eine mit Wasserdampf, Kohlensäure und Luft gefüllte Glasglocke gebracht, so zeigen die vorher erhitzten Drähte bis zu drei Wochen noch keinen Rostansatz, während die mit Zink versehenen schon nach zwei bis drei Tagen und die vollständig ungeschützten schon nach wenigen Stunden zu rosten beginnen. Dieser Versuch beweist, dass der durch Berührung mit metallischem Zink bewirkte Schutz nur ein unwesentlicher ist. Das elektro-positive Metall vermag eben nur dadurch Schutz zu gewähren, dass der in Folge der galvanischen Wirkung aus dem Wasser entwickelte Wasserstoff im Augenblicke der Entstehung seine kräftig desoxydirenden Eigenschaften gegen die aus Eisen angreifenden Stoffe geltend macht. Befinden sich nun Eisen und Zink in feuchter Luft, so kann zunächst eine hochgradige galvanische Wirkung gar nicht eintreten, eine Wasserstoff-Entwickelung nur in geringem Maasse erfolgen, und somit wird auch die beabsichtigte

---

1) Damit stimmen v. Hutten's Wahrnehmungen (Jahresbericht 1873 p. 73) vollständig überein.

Wirkung ausbleiben. Wenn aber auch das durch Berührung geschützte Eisen sich in einem umgebenden Mittel befindet, welches den Eintritt einer stärkeren galvanischen Wirkung begünstigt, z. B. in salzhaltigem Wasser, so ist doch der Schutz nur von geringer Dauer. Est ist daran zu erinnern, dass sich das Zink mit dem aus der Wasserzersetzung hervorgehenden Sauerstoff verbindet und an seiner Oberfläche mit einer Zinkoxydhaut bedeckt, während andererseits durch die Wasserstoff-Ablagerung am Eisen sehr bald eine erhebliche Schwächung der ursprünglichen Stromstärke verursacht wird (galvanische Polarisation). Unter besonderen Umständen freilich, welche eine beständige Entfernung des auf der Zinkoberfläche sich bildenden Zinkoxyds ermöglichen, wird der Schutz ein dauernder sein. Dieser Fall liegt z. B. vor bei den eisernen Siedepfannen der Salinen. So oft auch die Kontaktwirkung des Zinks als ein wirksames Schutzmittel empfohlen worden ist, so ist derselben ohne Zweifel ein praktischer Werth nur in wenigen besonderen Fällen beizulegen.

III. *Schutzüberzüge.* Sieht man von den *sub* II genannten Schutzmethoden ab, so erübrigt nur als einziges Mittel: die Armirung des Eisens mit einem, dasselbe vor den rosterzeugenden Stoffen durchaus sicher stellenden Ueberzuge. Derartige Ueberzüge müssen folgenden Bedingungen entsprechen: 1) Sie dürfen weder an und für sich (in Folge ihrer chemischen Beschaffenheit), noch auch unter Mitwirkung des Mediums, in welchem sich das zu schützende Eisen befindet (in Folge galvanischer Wirkung u. dgl.), das Eisen schädigen; 2) sie müssen möglichst fest auf dem Eisen haften und 3) möglichst dauerhaft, d. h. so beschaffen sein, dass sie selbst den schädlichen Einwirkungen ihrer Umgebung einen genügenden Widerstand entgegen zu setzen vermögen. Diesen Anforderungen, welche lediglich für den technischen Werth der zur Anwendung gebrachten Ueberzüge maassgebend sind, schliessen sich in allen den Fällen, in welchen eine künstlerische, namentlich eine architektonische Verwendung des Eisens in Frage kommt, noch andere an, welche auf die Hervorbringung dekorativer Effekte abzielen. Diese Frage ist bekanntlich von E. F. Dürre[1]) in erschöpfender und mustergiltiger Weise behandelt worden. 1) *Brüniren des Eisens.* Von den zum Schutze des Eisens gegen Rostbildung zur Verwendung kommenden Ueberzügen bespricht der Verf. zunächst diejenigen, zu deren Herstellung die Oberfläche des zu schützenden Eisens selbst das Material liefert. Zum Schutze von Gewehrläufen bedient man sich seit langer Zeit der Methode des Brünirens, dass man durch Behandlung der Oberfläche des Eisens mit geeigneten chemischen Mitteln einen dünnen, fest anhaftenden Ueberzug von Eisenoxyd erzeugt. Schon im Jahre 1860 wurde in der Gewehrfabrik zu St. Etienne von Thirault[2]) ein neues Brünirungsverfahren eingeführt, nach welchem auf der Oberfläche des

1) Jahresbericht 1877 p. 48.
2) Jahresbericht 1860 p. 39.

Eisens nicht braunes Eisenoxyd, sondern schwarzes Oxydoxydul erzeugt wurde, ein Verfahren, dessen Vorzüge nach Fr. Hess darin bestehen sollen, dass dasselbe rascher ausführbar ist und das Eisen wirksamer vor Rostbildung schützt, als die bisherigen. Fil. Hess[1]) überzeugte sich jedoch, dass auch bei diesem Verfahren unter günstigen Umständen Rostbildung eintritt. Vor kurzer Zeit nun hat Barff[2]) die gleiche Methode empfohlen und angeblich mit grösstem Erfolge in Anwendung gebracht. Wenn das Barff'sche Verfahren überhaupt etwas Neues enthält, so ist es die Art der Erzeugung der Oxydoxydulschicht. Das Verfahren selbst soll nach neueren Nachrichten in Russland schon seit sehr langer Zeit ausgeübt werden und hat jedenfalls schon vor Thirault's Versuchen, wenn auch in anderer Form, Eingang in die Praxis gefunden. Besässe dieses Schutzverfahren thatsächlich die Vorzüge, die demselben von Barff nachgerühmt werden, so müsste es immerhin befremden, dass es seither nicht allgemeinere Verwerthung gefunden hat. Hess bemerkt zwar, dass ein Rosten des Eisens unter der Brünirung, wie es bei dem alten Verfahren vorkommt, und in Folge desselben eine Aufblätterung und Abhebung der Schutzschicht bis jetzt bei der Oxydoxydul-Brünirung noch nicht beobachtet worden ist. Jedenfalls werden erst Versuche und Beobachtungen von längerer Dauer, als die von Barff angestellten ein endgültiges Urtheil über den technischen Werth und die Verwendbarkeit des Verfahrens ermöglichen. 2) *Emailliren.* Das Ueberziehen des Eisens mit weissen oder gefärbten Glasmassen (Emailliren) hat besonders für die Erhaltung kleinerer gusseisernen Gebrauchsgegenstände aller Art eine ausgedehnte Verwendung gefunden. Dieses Verfahren, welches in dem Einbrennen bezw. Aufschmelzen einer äusserst kieselsäurereichen Grundmasse und einer, in der Regel grössere Mengen von Zinnoxyd enthaltenden und eventuell durch dieselben Metalloxyde, welche in der Porcellan-Malerei zu gleichem Zwecke benutzt werden, gefärbten Deckmasse auf der zu schützenden Metallfläche besteht, hat sich zwar in allen Fällen, in welchen es Verwendung finden konnte, bewährt. (Hier und da auftauchende Klagen dürften auf eine ungeeignete Zusammensetzung des Emails oder auf mangelhafte Ausführung des Emaillirens selbst zurückzuführen sein.) Die Emaillirung grösserer Gegenstände scheint indessen mit technischen Schwierigkeiten verknüpft zu sein, und noch vor wenigen Jahren hat der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen auf Herstellung eines in der Luft haltbaren Emails auf Gusseisen in verschiedenen Farben einen Preis ausgeschrieben (ohne dass der Preis ertheilt worden wäre. D. Red.). 3) *Metallische Ueberzüge.* Ein erfolgreicher Gebrauch wird von dem Schutze des Eisens durch metallische Ueberzüge gemacht, zu deren Herstellung eben so wol das sog. nasse Verfahren (die Niederschlagung der Metalle aus wässerigen Metallsalzlösungen auf das zu

1) Jahresbericht 1876 p. 57.

2) Jahresbericht 1877 p. 47; 1878 p. 80 (vergl. auch Jahresbericht 1861 p. 28; 1862 p. 30).

schützende Eisen), wie der sogenannte trockene Weg (das Eintauchen des zu überziehenden Eisens in das die Schutzdecke bildende geschmolzene Metall) benutzt wird und für welche, so weit es sich um ausschliesslich technische Verbrauchszwecke des geschützten Eisens handelt, Zinn, Zink, Kupfer, Blei (Nickel! D. Red.) und in solchen Fällen, in denen auch dekorative Effekte in Frage kommen, auch Silber und Gold und gewisse bronzeartige Legirungen verwendet werden.

Bei der Wahl des schützenden Metalles ist insbesondere das Medium zu berücksichtigen, dessen Einwirkungen das zu erhaltende Eisen ausgesetzt werden soll. Von vorn herein sind selbstverständlich alle Metalle auszuschliessen, welche unter Mitwirkung jenes Mediums in Folge galvanischer Wirkung eine Schädigung des Eisens herbeiführen können, sobald dasselbe, sei es durch äussere Verletzungen (Reibung, Stoss u. s. w.), sei es aus anderen Ursachen an einzelnen Stellen von dem schützenden Ueberzuge entblösst ist. So würde z. B. die Verwendung verkupferten Eisens unter Seewasser und selbst unter Süsswasser keineswegs empfehlenswerth sein. Wenn von den oben aufgeführten Metallen das Zink für eine grosse Zahl von Verbrauchszwecken den Vorzug zu erhalten pflegt, so verdankt es denselben hauptsächlich dem Umstande, dass es, welchen Einwirkungen das geschützte Eisen auch ausgesetzt ist, niemals durch galvanische Wirkung Nachtheile für das Eisen herbeiführen kann. Verf. hebt hervor, dass Zinn, welches dem Eisen in der Spannungsreihe zwar voran, aber sehr nahe steht, das Rosten beschleunigt [1]). Sowie metallische Ueberzüge bei einer, dem jeweiligen Verbrauchszwecke angepassten, Wahl des schützenden Metalles weder mittelbar noch unmittelbar das Eisen zu schädigen vermögen, so sind sie auch verhältnissmässig dauerhaft und haften schon aus dem Grunde fester auf dem Eisen, weil die Unterschiede zwischen ihrem Ausdehnungscoëfficienten und dem des Eisens ungleich geringer sind, als die zwischen dem Ausdehnungscoëfficienten des Eisens und sonstiger, zur Herstellung der schützenden Decke benutzten Materialien. Gerade die ungleiche Ausdehnung des Eisens und der Ueberzüge bei eintretendem Temperaturwechsel hat nach verhältnissmässig kurzer Zeit Undichtigkeit der letzteren und Abblätterungen zur Folge. Bei allen Vorzügen der metallischen Ueberzüge bleibt indessen ihre Anwendung schon deshalb eine beschränkte, weil in vielen Fällen ihre Erneuerung, namentlich bei eisernen Construktionstheilen, Brücken u. s. w. unthunlich ist.

4) *Schutzanstriche.* Die ausgedehnteste Verwendung behufs Verhinderung der Rostbildung haben seither die Schutzanstriche gefunden. Aeltesten Datums sind wol die aus einer Mineralfarbe und Leinölfirniss bestehenden Oelfarbenanstriche. Das Streben, schneller trocknende Farbenanstriche zu erzeugen, hat alsdann dazu geführt, den Leinölfirniss durch Spirituslack-Firnisse, oder durch Lösungen von Harzen in Ter-

---

1) M. Meyer sagt (Journ. für techn. und ökonom. Chemie 1831 Bd. X p. 238) „Mit Zinn armirte Stäbe rosten stärker als nicht armirte". D. Red.

pentinöl oder anderen flüssigen und flüchtigen Kohlenwasserstoffen zu ersetzen. In einigen Mischungen hat man den Firniss ganz fortgelassen, indem man Talg als Bindemittel für die Mineralfarben benutzte, oder salbenartige, aus Mineralfarben, Fetten, Harzen, Paraffin und dergleichen bestehende Gemenge herstellte, welche vor dem Aufstreichen erwärmt werden müssen, um in den erforderlichen Flüssigkeitszustand übergeführt zu werden. Andere Anstriche bestehen nur aus Lösungen verschiedener Harze in gewissen Destillationsprodukten des Holz- oder Steinkohlentheers und enthalten keine Mineralfarben; endlich sind noch Lösungen von Metall und Erdseifen anzuführen; hierher gehören die Mischungen von Ines, welcher namentlich Lösungen von fettsaurem Zinkoxyd (Zinkseife), und von Puscher, welcher Lösungen von fettsaurer Thonerde zur Anwendung gebracht hat. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass, welche der eben aufgeführten Anstrichmassen auch immer zur Verwendung gelangt, die Wirksamkeit und die Dauer eines Schutzanstriches ebensowol abhängig ist von der zweckmässigen Auswahl und der Güte der benutzten Materialien, wie von der sorgfältigen und sachgemässen Ausführung des Anstriches selbst. In beiden Beziehungen gehören in neuerer Zeit Klagen, und zwar leider nur zu begründete Klagen, keineswegs zu den Seltenheiten. Mit Unrecht, sagt der Verf., pflegt man den Grund der Verschlechterung der Anstriche, soweit es sich um im Submissionswege verdungene und ausgeführte Anstreicherarbeiten handelt, in dem Submissions-Wesen zu suchen, indem man völlig ausser Acht lässt, dass dieses Princip eine freie Concurrenz nur auf Grund — wenigstens in der Regel — sorgfältig erwogener, schlechtes Material und schlechte Arbeit ausschliessender Bedingungen gestattet, und dass die etwa hervortretenden Uebelstände lediglich dem Fehlen einer zweck- und sachgemässen Prüfung des Materials, wie der Arbeit selbst zugeschrieben werden müssen. Dem aufmerksamen Beobachter unserer gewerblichen Zustände dürfte es indessen kaum entgangen sein, dass in erster Linie die Lockerung bezw. Aufhebung der Innungen auch auf das Gewerk der Anstreicher einen ungünstigen Einfluss ausgeübt hat. Hand in Hand mit diesem Uebelstand geht der Gebrauch wohlfeiler, aber geringer Materialien.

Was die für die Schutzanstriche verwendeten Mineralfarben betrifft, so hat man sich früher für Grundirungsanstriche auf Eisen allgemein der Bleimennige bedient. In neuerer Zeit ist indessen wiederholt gegen dieselbe geltend gemacht, dass sie durch eine partielle Zersetzung zur Rostbildung Veranlassung geben könne. Diese Behauptung stützt sich besonders auf einen Bericht französischer Ingenieure, welche mit Bleimennige angestrichene Schiffe untersucht haben, deren eiserner Boden nach einer einzigen Fahrt nach Ostindien sehr starke Rostbildung zeigte, während über Wasser das Eisen unter der Mennigfarbe wohl erhalten war. Es fanden sich unter Wasser in der Farbe Blasen, welche eine Lösung von Eisenchlorid und daneben metallisches Blei enthielten. Die Anwesenheit des Eisenchlorid ist nur so zu erklären, dass die Ab-

scheidung des Bleies nicht direkt aus der Farbe, sondern aus einer wässerigen Lösung von Bleichlorid erfolgte, welche sich nur durch die Einwirkung des salzhaltigen Wassers auf die Bleifarbe gebildet haben kann. Liegt einerseits kein Grund vor, an der Möglichkeit einer derartigen Einwirkung des Seewassers zu zweifeln, so ist andererseits unter gewöhnlichen Verhältnissen eine partielle Zersetzung der Bleimennige und eine hierdurch hervorgerufene Rostbildung auf dem gestrichenen Eisen kaum denkbar. Die Bleimennige ist in Grundirungs-Anstrichen vielfach durch Mineralfarben ersetzt worden, deren Haupthestandtheil Eisenoxyd bildet. Es gehören hierher der sogenannte Todtenkopf, das Berliner Braunroth, Eisen-Mennige, Königsroth u. s. w. Von diesen Farben müssen der sogenannte Todtenkopf *(Caput mortuum*, in der Technik schlechtweg „Caputmort" genannt. D. Red.), welcher durch Glühen calcinirten Eisenvitriols (und bei der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure in Böhmen) und das Berliner Braunroth, welches aus dem Vitriolschmand der Alaunfabriken gewonnen wird, von vorn herein verworfen werden, da sie stets etwas freie Schwefelsäure enthalten und aus diesem Grunde zu Anstrichen auf Eisen nicht verwendbar sind. Erfahrungsmässig vermögen selbst sehr kleine Mengen von Säure das Rosten des Eisens zu veranlassen, oder doch zu befördern. Ein besseres Material ist die, aus reichen Eisensteinen durch heftige Calcination gewonnene Eisenmennige. Die Eisenmennige des Handels zeigt hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sehr beträchtliche Schwankungen; der Eisenoxydgehalt variirt von 50 bis 85 Proc. Hauptbegleiter des Eisenoxyds ist Thon [1]). Von den sonstigen, Eisenoxyd führenden Mineralfarben sind Königsroth und das sogenannte Kaiserroth vielfach mit gutem Erfolge zu Grundirungs-Anstrichen benutzt worden. Es verdient aber besonders hervorgehoben zu werden, dass Eisenmennige, oder andere, Eisenoxyd haltende Mineralfarben in den Leinölfirniss-Grundirungs-Anstrichen niemals die Bleimennige zu ersetzen vermögen. Die Wirkung der Bleimennige in Leinölfirniss-Anstrichen ist nach G. J. Mulder [2]) eine unmittelbare Folge des chemischen Verhaltens ihres Bleisuperoxydes und Bleioxydes gegen die Oelsäure des Leinöls. Das Bleisuperoxyd der Mennige oxydirt in Berührung mit Leinöl die Oelsäure desselben, die oxydirte Leinölsäure aber geht mit dem, in der Mennige theils ursprünglich vorhandenen, theils durch Stauerstoffabgabe aus dem Bleisuperoxyd gebildeten Bleioxyd eine sehr harte, äusserst widerstandsfähige Verbindung ein. Eine derartige Wirkung können Farben, deren Hauptbestandtheil Eisenoxyd ist, nicht ausüben; sie sind lediglich als neutraler Zusatz zu betrachten, welcher, wie der Malerausdruck lautet, nur dazu dient, dem Anstriche Körper zu geben. Ein Eisenmennige-Leinölfirniss-Anstrich trocknet an der Luft bei Weitem schlechter als ein Bleimennige-Oelanstrich und erlangt niemals die Härte des letzteren.

1) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 6; 1868 p. 325; 1871 p. 353 und 1872 p. 351.

2) G. J. Mulder, Die Chemie der trocknenden Oele, Berlin 1867 p. 148.

Bedient man sich zum Anstreichen der Eisenmennige oder sonstiger, wesentlich aus Eisenoxyd bestehenden Farben anderer Firnisse, z. B. der Spirituslackfirnisse, so tritt der oben erwähnte Uebelstand nicht ein. Als Deckfarben für die sogenannten technischen Anstriche benutzt man für Grau Bleiweiss oder Zinkweiss unter Zusatz von einer kleinen Menge Schwarz, ferner Zinkgrau oder metallisches Zink in feinster Pulverform (Zinkstaub), für Roth Königsroth, für Rothbraun Eisenmennige, für Grün das sogenannte Chromgrün des Handels (der chemischen Zusammensetzung nach ein Gemenge von Chromgelb und Berliner Blau) oder Bremer Grün, für Schwarz Graphit oder Russ.

Bei der Auswahl der Mineralfarben für Deckanstriche ist niemals ausser Acht zu lassen, dass die eben genannten Farben ein sehr verschiedenes Verhalten gegenüber der direkten Einwirkung der Sonnenstrahlen, sowie der Atmosphärilien zeigen, wenn als Bindemittel Leinölfirniss zur Verwendung gelangt. Während gewisse Farben, und namentlich solche, welche in Folge ihrer chemischen Beschaffenheit wenigstens zum Theil mit der Oelsäure des Firnisses eine chemische Verbindung eingehen, eine verhältnissmässig geringe Wetterbeständigkeit zeigen, besitzen andere, die von dem Firniss chemisch nicht beeinflusst werden, eine Widerstandfähigkeit von erheblich längerer Dauer.

Eine schlechte „Wetterfarbe“ ist namentlich das Zinkweiss. Zinkweiss-Oelanstriche, welche der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt sind, halten erfahrungsmässig nicht lange vor. Bleiweiss zeigt zwar ein günstigeres Verhalten als Zinkweiss, es empfiehlt sich indessen, bei Anwendung von Bleiweiss unter Oelfirniss dem letzten Deckanstriche einen etwa 12 bis höchstens 15 Proc. der streichfertigen Farbe betragenden Zusatz von Kreide zu geben, welcher die Wetterbeständigkeit des Anstriches beträchtlich erhöht. Das günstigste Verhalten zeigen in dieser Beziehung Graphit und Zinkstaub. Der letztgenannte Farbekörper, welcher schon vor langer Zeit von H. Schwarz in Graz für Schutz-Anstriche auf Eisen empfohlen wurde, liefert, mit Leinölfirniss und unter Zusatz von Kreide aufgestrichen, einen äusserst dauerhaften, widerstandsfähigen und dabei sehr gut deckenden Anstrich. In Betreff des Leinölfirnisses hat Wiederhold[1]) mit Recht darauf hingewiesen, dass derselbe für Grundirungs-Anstriche auf Eisen sehr wenig geeignet erscheint, weil er, selbst bei günstigem Wetter aufgestrichen, nicht so rasch trocknet, dass ein, durch die in der Regel gegen Abend eintretende Temperatur-Erniedrigung bei gleichbleibendem Feuchtigkeitsgehalte der Luft veranlasster Niederschlag von atmosphärischem Wasser auf das gestrichene Eisen ausgeschlossen erscheint, ein Niederschlag, welcher, sofern die Farbe noch nicht fest geworden ist, eine Emulsion des Firnisses bewirkt, die ihrerseits wieder zur Folge hat, dass der Anstrich niemals zu einer homogenen und festen Schicht antrocknet. Wiederhold stellt für Grundirungs-Anstriche einen

---

1) Jahresbericht 1875 p. 1033.

Leinölfirniss her, welcher neben der erforderlichen Dünnflüssigkeit das Trocknungsvermögen des dickeingekochten, oder mit Siccativen versetzten Firnisses besitzt. Der Verf. beschreibt nun ausführlich die verschiedenen Arten der Anstriche auf Eisen, hinsichtlich deren auf die Abhandlung verwiesen sei. Bei Ausführung der Deckanstriche ist, wie der Verf. hervorhebt, darauf zu achten, dass der vorhergehende Anstrich nicht nur trocken, sondern auch durchgehärtet ist, wenn der folgende Anstrich aufgetragen wird. Bei Anwendung von Leinölfirniss sollte mindestens ein dreitägiger Zwischenraum zur unerlässlichen Bedingung gemacht werden. Zeigen sich auch Leinölfirniss-Anstriche nach Verlauf von 24 Stunden scheinbar trocken, so ist doch der Verharzungsprocess des Firnisses noch nicht so weit vorgeschritten, dass ein neuer Anstrich ohne Schaden aufgetragen werden könnte. Sowie die Grundirungs-Anstriche, müssen auch die Deckanstriche thunlichst in dünner Schicht aufgetragen werden; der Mehraufwand von Arbeit und Kosten, welcher sich etwa aus der grösseren Zahl der auszuführenden Anstriche ergiebt, wird reichlich aufgewogen durch die grösere Haltbarkeit des Anstrichs.

5) *Ueberzüge aus Cement oder Kitten.* Neben den Schutzanstrichen verdienen die aus Cement oder kittartigen Materialien bereiteten Ueberzüge besondere Beachtung von Seiten der Techniker. Als Schutz gegen Rostbildung unter Wasser ist ein aus Roman- oder Portland-Cement herzustellender Ueberzug von Coles empfohlen und nach den Angaben der Fachliteratur in allen Fällen mit Erfolg in Anwendung gebracht worden. Nach mehrseitig angestellten Versuchen bietet die Anbringung von dünnen Cement-Ueberzügen auf Eisenplatten keine Schwierigkeit. Cementschichten von zweckentsprechender Dicke dagegen zeigten sich wenig haltbar. Nach dem Vorschlage von Coles sollen, um dem Cement auf der Eisenfläche Halt zu geben, in Bleche von 13 Millim. Dicke Reihen von parallelogrammförmigen Löchern gehauen werden. Die Parallelogramme werden indessen nur auf drei Seiten aufgehauen und die so entstehenden Blechlappen alsdann auf etwa 45 Grad aufgebogen. Die auf diese Weise vorbereiteten Bleche werden mittelst 10 Millim. dicker Schrauben auf das Eisen aufgeschraubt und der Cement auf die nunmehr rauhe Fläche wie auf eine Mauer aufgeworfen und verputzt. Ebenfalls unter der Bezeichnung „Cement“ brachte Welch einen Ueberzug an eisernen Schiffsböden zur Anwendung. Dieser Ueberzug ist versuchsweise an dem Boden einer grösseren Zahl von Königlich Grossbritannischen Schiffen, desgleichen am Boden des deutschen Kriegsschiffes „Kronprinz“ angebracht worden und soll sich überall bewährt haben. Verf. dieses Aufsatzes hatte Gelegenheit, einen Theil des Welch'schen Cementes, welcher am Boden des „Kronprinzen“ angebracht gewesen, zu untersuchen und wies darin in runden Zahlen 50 Proc. Bleioxyd, 25 Proc. Quarzsand und 25 Proc. einer durch Aether zum Theil extrahirbaren organischen Substanz, wahrscheinlich verharztes Leinölfirniss, nach. Verf. hat derartige Kitte aus den eben angeführten Materialien, sowie auch unter Ersatz des Leinölfirnisses,

durch Glycerin dargestellt und damit in Wilhelmshaven mehrere eiserne Platten überzogen. Das Eisen zeigte sich unter dem Ueberzuge nach mehrmonatlicher Einwirkung des Seewassers wol erhalten; auch haftete der Kitt fest auf dem Eisen. Zum Schlusse fasst der Verf. die Ergebnisse seiner Versuche in folgender Weise zusammen: 1) Universal-Schutzmittel, d. h. Mittel, welche dem Eisen unter allen Umständen einen gleich dauerhaften und wirksamen Schutz gegen Rostbildung zu gewähren vermögen, giebt es zur Zeit nicht; es ist vielmehr in diesem Sinne die in dem vorliegenden Aufsatze behandelte Frage noch heute als eine offene zu betrachten. Es mag dahin gestellt bleiben und muss vorerst noch bezweifelt werden, ob das Barff'sche Verfahren nach dieser Richtung hin als ein Fortschritt bezeichnet werden kann. 2) Der Erfolg der zur Zeit zu Gebote stehenden Schutzmethoden wird vor Allem durch eine zweckmässige, den jeweilig obwaltenden Umständen angepasste Auswahl bedingt. Ein Schutzmittel, das sich gegen die Schädlichkeiten der Atmosphärilien auf das Beste bewährt, eignet sich deshalb noch keineswegs zur Anwendung, sobald es sich um den Schutz von Eisen handelt, welches den Einwirkungen des Süsswassers oder des Seewassers ausgesetzt werden soll und umgekehrt. 3) Bei Anwendung desselben Schutzmittels unter gleichen Verhältnissen in verschiedenen Fällen ist die grössere oder geringere Wirksamkeit ebensowol von der Güte der benutzten Materialien, wie von der sorgfältigen Ausführung der Arbeit selbst abhängig. In dieser Beziehung betont der Verf. nochmals, dass gerade die Ausführung des am häufigsten verwendeten Schutzverfahrens, der Schutzanstriche, einer sorgfältigen und sachgemässen Ueberwachung dringend bedarf. —

Eine Methode des Schutzes von Eisen und Stahl vor Rost liessen sich G. und A. Spencer Bower[1]) (in St. Neots) patentiren (D. R. P. Nr. 5339 v. 8. Oktbr. 1878). Das Verfahren beruht darauf, dass Kohlensäure, wenn sie bei hinreichend hoher Temperatur mit Eisen oder Stahl in Berührung kommt, ein Atom Sauerstoff an letztere abgiebt, wobei sie zu Kohlenoxyd reducirt wird, welches durch Verbrennung wieder in Kohlensäure verwandelt werden kann[2]). Man bringt die zu oxydirenden Gegenstände in eine Retorte, die von aussen erhitzt wird, während die oxydbildende Kohlensäure in demselben circulirt; oder man bewirkt die Erhitzung ausschliesslich oder zum Theil dadurch, dass man Kohlenoxyd direkt in den Behälter einführt und hier unter Zuführung von Luft verbrennen lässt, deren Menge durch zweckentsprechende Klappen etc. regulirt wird; oder aber man setzt die Gegenstände einem Strom stark erhitzter Kohlensäure aus. Das Kohlenoxyd wird in der Feuerung aus dem Brennmaterial erzeugt, mit welchem

---

1) G. und A. Spencer Bower, Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 92; 7 p. 250; Industrie-Blätter 1879 Nr. 30 p. 274; Dingl. Journ. 233 p. 83; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 20 p. 168; Chem. Zeit. 1879 p. 210.

2) Tweedle äussert sich ebenfalls über Bower's Verfahren, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1016 p. 212 (im Auszuge Chem. Centralbl. 1879 p. 459).

die Retorte erhitzt wird. Dasselbe wird dann mittelst geeigneter Röhren über und zwischen die in dem Behälter befindlichen Gegenstände geleitet und hier bei genügender Luftzuführung ganz oder theilweise zu Kohlensäure verbrannt. Vortheilhaft ist es, vor der Einwirkung der Kohlensäure oder des zur Bildung derselben dienenden Kohlenoxydes eine dünne Schicht Sesquioxyd auf der Oberfläche der zu behandelnden Gegenstände, besonders derjenigen aus Schmiedeeisen zu bilden. Bei dieser Modifikation des Verfahrens wird das Kohlenoxyd mit Luft (am zweckmässigsten im erhitzten Zustande) und zwar mit einer grösseren Menge derselben, als zu seiner Verwandlung in Kohlensäure nöthig ist, in den Oxydationsapparat geleitet, und hier verbindet sich der überschüssige freie Sauerstoff mit dem Eisen zu einer Oxydschicht, deren Dicke im Allgemeinen von der Dauer der Einwirkung, der Temperatur und der Bestimmung der behandelten Gegenstände abhängig sein, jedoch in den meisten Fällen schon nach einer halben Stunde genügend erscheinen wird. Darauf wird eine hinreichende Menge Kohlenoxyd ohne Beimischung von freiem Sauerstoff oder Luft eingeführt, um das Eisenoxyd zu reduciren und somit das gewünschte magnetische schwarze Oxyd zu erlangen. Diese Operationen werden so oft wiederholt, bis die schützende Oxydschicht die gewünschte Dicke erlangt hat. Die Temperatur soll zwischen der dunklen und der hellen Rothglühhitze liegen. Der Vorgang ist durch folgende beiden Gleichungen ausdrückbar:

$$\alpha)\ 2Fe + 3O = Fe_2O_3$$
$$\beta)\ Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$$

(Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen soll das neue Verfahren Bower's bei weitem den früheren Methoden[1]) vorzuziehen sein. D. Red.) —

Als Email für Eisenwaaren verwenden E. C. Quinby und J. C. Whiting[2]) (E. P.) 100 Gwthle. Kieselsäure, 35 Soda, 75 Borax, 20 Gyps und 1 1/8 Proc. der ganzen Masse an arseniger Säure. Nach sorgfältiger Mischung wird die Masse verglast. Dieselbe wird wieder fein zermahlen, wobei auf 100 Thle. 5 Gwthle. fetten weissen Thones zugesetzt werden. Ferner wird der Zusatz von 1/2 Thl. kohlensaurer Magnesia empfohlen, durch welche Zusätze das Email opaker wird und leichter das beliebte gefleckte Aeussere zeigt. Die fein gepulverte Mischung wird mit wenig Wasser, dem 1/8 Proc. Magnesiumsulfat zugesetzt ist, zu einem dicken Breie angerieben, der gleichmässig auf das Eisen aufgetragen, langsam getrocknet und bei dunkler Rothglut eingebrannt wird. Die eine Operation ist zur Erzeugung eines allen Anforderungen entsprechenden Ueberzuges genügend.

---

1) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 93; 1861 p. 28; 1862 p. 30; 1876 p. 57; 1877 p. 47; 1878 p. 80.

2) E. C. Quinby und J. C. Whiting, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 1853; Chem. Centralbl. 1879 p. 416; Industrie-Blätter 1879 Nr. 28 p. 251.

A. Leroux[1]) (in Amberg) liess sich einen Ofen zur Herstellung emaillirter Eisenwaaren patentiren (D. R. P. Nr. 162 v. 2. Juli 1877). —

Um durch den Gebrauch abgenutzte emaillirte Kochgeschirre mit einem neuen Emailüberzug zu versehen oder bei der Fabrikation fehlerhaft ausgefallene Waaren auf's Neue zu emailliren, entfernen W. C. L. Thiel (in Schwartau, Oldenburg) und H. Thiel (in Braunschweig)[2]) die alte Emailschicht nach folgendem Verfahren (D. R. P.). In einem hessischen, im Boden durchlöcherten Tiegel werden in einem gewöhnlichen Windofen 20 Thle. gepulverter Kryolith, 8 Thle. China-Clay (Porcellan-Thon) und 72 Thle. calcinirter Soda zusammengeschmolzen. 36 Thle. der so erhaltenen Masse werden nach dem Zerkleinern mit 16 Thln. Soda, 20 Thln. Kaliumcarbonat und 28 Thln. Kalisalpeter zusammengemischt. Um diese Masse gleichmässig und genügend auf das zu entglasende Stück zu vertheilen, wird dasselbe vorher mit einer wässerigen, schleimigen Lösung, z. B. einer Aufkochung von Caraghenmoos, bestrichen und auf diese die obige Mischung gepudert. Die so behandelten Geschirre werden in der Brennmuffel zur hellen Kirschrothglut erhitzt, so dass sich die aufgetragene Masse schmelzend mit der alten Emailschicht innig verbindet. Nach dem Erkalten werden die Geschirre in eine verdünnte Salzsäurelösung von 6 ^{0} B. gelegt, welcher, um das Angreifen des Eisens zu verhüten, 4 bis 5 Proc. eines Metallsalzes, z. B. Zinnsalz, zugesetzt sind. Die Geschirre werden, nachdem der sich ablagernde Schlamm von Kieselsäure etc. durch eine scharfe Bürste entfernt ist, in reinem Wasser abgespült und in der gewöhnlichen Weise mit einem neuen Emailüberzug versehen. Da die Zusammensetzung der Emaillen, namentlich auch ihr Gehalt an Metalloxyden ein sehr verschiedener ist, so müssen die obigen Zusammensetzungen und Mischungen in den einzelnen Fällen, namentlich nach dem Alkaliengehalt und der Schwerflüssigkeit des zu entfernenden Emailüberzuges, abgeändert werden. Um die Operation rascher zu bewirken und das zu entfernende Email zu anderen Zwecken, z. B. zum Glasiren von Wasserröhren oder zum Schutz der Metalle gegen Oxydation zu verwenden, werden die alten Geschirre nach dem Erhitzen in der Muffel in kaltem Wasser abgeschreckt und dann wie oben behandelt. Die vorher angegebenen Theile von Kryolith und China-Clay können auch durch solche abgesprengte Emailtheilchen in dem Verhältniss von 33 Thln. abgesprengten Email mit 67 Thln. Soda ersetzt werden, und werden dann ebenfalls 36 Thle. dieser Masse mit 16 Thln. Soda, 20 Thln. Kaliumcarbonat und 28 Thln. Kalisalpeter gemischt. —

Ein Verfahren zum Verbleien von Eisen- und Kupferblechen, auf welches W. Thorn[3]) (in Montpellier) ein Patent

1) A. Leroux, Dingl. Journ. 231 p. 163.
2) W. C. L. Thiel und H. Thiel, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 326.
3) W. Thorn, Industrie-Blätter 1879 Nr. 29 p. 266; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 331.

(D. R. P.) erhielt, besteht im Wesentlichen darin, dass die Bleche zur Herstellung einer reinen oxydfreien Oberfläche durch irgend eine Säure gebeizt — Eisen am besten mit verdünnter Salzsäure, in der etwas Zink aufgelöst ist — und dann auf einer Seite auf bekannte Weise verzinnt werden. Die gut verzinnten, gereinigten und vollkommen trockenen Bleche werden mit einem Rand von Metall oder Sand umgeben, in vollkommen horizontaler Lage durch irgend eine Feuerung, am besten eine regulirbare Gasfeuerung oder Gas, erhitzt bis zum Schmelzen der dünnen Zinnschichte, welche das Metall bedeckt; hierauf wird je nach der Dicke der Verbleiung, welche man anbringen will, die nach der Grösse der Metallfläche erforderliche Menge flüssiges, von Oxyd möglichst befreites Blei aufgegossen. Das Blei fliesst über das Metall hin und indem es mit der dünnen Zinnschichte eine Blei-Zinn-Legirung eingeht, überzieht es das Blech mit einer gleichmässig dicken Schichte. Es ist Haupterforderniss, dass die Bleche bis zur beginnenden Schmelzung der Zinnschicht, auf ca. 220 bis 230 ° C., erhitzt werden. Kleine Unregelmässigkeiten, welche beim Giessen entstehen, werden durch Aushämmern der verbleiten Bleche und durch Auswalzen mittelst eines gewöhnlichen Blechwalzapparates ausgeglichen, wodurch gleichzeitig die Verbleiung bis auf ein Minimum reducirt werden kann. Auf solche Weise hergestellte Metallbleche lassen sich auf jede Weise bearbeiten, d. h. biegen, nieten, hämmern, ohne dass eine Trennung des Bleies von dem andern Metalle stattfindet. —

A. D. Elbers[1]) (in Hoboken) (N. J.) liess sich ein Verfahren der Herstellung besonders zubereiteter Schlackenwolle[2]) patentiren (D. R. P. v. 11. Juli 1877). Die aus dem Hohofen in einen geschlossenen Raum abgelassene Schlacke wird durch einen Dampf- oder Luftstrom zertheilt, und in einer bestimmten Richtung fortgetrieben; ein zweiter Strahl, der von unten nach oben gerichtet ist, zwingt jedoch den vorüberfliegenden Schlackenwollestrom, von seiner Richtung abzuweichen und schräg aufwärts zu steigen. Hierbei werden die wenig Widerstandsfläche bietenden Schrotkörner niederfallen, und nur die relativ leichten Fasern der Richtung der zweiten Strömung folgen. Gleichzeitig kann oberhalb der Oeffnung, in welche der zweite Strahl mündet, ein Exhaustor angebracht werden, welcher die Strömung der Wollfasern befördert, event. sogar die Dampfdüse ersetzen kann. Auf dem Boden der Abtheilung, in welche die Schlackenwolle hineingeblasen wird, sind Kästen zur Aufnahme derselben aufgestellt. Sie sind mit herausnehmbaren Böden versehen. Die Wolle sammelt sich in diesen Kästen in ziemlich gleichmässiger Weise; sind dieselben hinreichend angefüllt, so wird ein Deckel aufgelegt und die Wolle durch diesen zusammengepresst, so dass sie eine den Watten ähnliche Be-

1) A. D. Elbers, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 1857; Deutsche Industriezeit. 1878 p. 497; Chem. Industrie 1878 Nr. 9 p. 305; Dingl. Journ. 230 p. 366.
2) Jahresbericht 1878 p. 90.

schaffenheit erhält. Der Patentträger imprägnirt die Schlackenwolle mit bituminösen oder harzigen Substanzen, indem er die mit Schlackenwolle gefüllten Kästen, deren Wände mit Harzen bestrichen sind, unter Abschluss der Luft erhitzt, wodurch die aus den Harzen entstehenden Dämpfe nach dem Erkalten als feiner Niederschlag die Fasern umhüllen. Soll die Schlackenwolle zur Papierfabrikation verwendet werden, so darf sie weder gepresst, noch mit harzigen Körpern imprägnirt werden, sondern wird mit verdünnter Essigsäure behandelt. Hierdurch wird das Schwefelcalcium unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff zersetzt und es bildet sich schliesslich kohlensaurer Kalk. Die Fasern verlieren infolge dessen ihre Sprödigkeit und werden elastischer. — In einem *Zusatzpatent*[1]) (D. R. P. Nr. 3513 v. 6. Dec. 1877) schlägt Elbers vor, die Schlackenwolle zu pressen, so dass sie einen wattenähnlichen Filz bildet, welcher zu grösserer Haltbarkeit mit Leim allein oder mit Glycerin und Leim bestrichen wird. Für gewisse Zwecke wird der Filz mit harzigen oder bituminösen Stoffen versetzt. Hoppenstedt[2]) (nach einem französischen Brevet) tränkt die Schlackenwolle mit Wasserglaslösung oder einer Lösung von Borax, Alaun u. dgl., so dass eine Art Mörtel entsteht, den man auf die Röhren etc. aufträgt, die mit einem schlechten Wärmeleiter versehen werden sollen. Beim Trocknen wird die Masse bimsteinähnlich. — Wie E. Ebermayer[3]) (in Nürnberg) mittheilt, kommt unter dem Namen *Bourrelet L. Magniat* (L. Magniat'sche Wulst) seit einiger Zeit Schlackenwolle in eigenthümlicher Verpackung in den Handel. Dieselbe ist in Leinwand oder Baumwollgewebe eingenäht. Sie wird als schlechter Wärmeleiter zur Umhüllung von Dampfkesseln, Lokomotiven, Dampfleitungen u. dgl. angewendet. Obwol Magniat selbst ein grosser Fabrikant von isolirendem Mastix ist, erklärt er, dass die eingenähte Schlackenwolle billiger und besser ist, als sein Mastix. Der Preis für 3 Centim. starke Wülste stellt sich pro Meter auf 50 Cts. Unter 5 Meter wird nicht abgegeben, der Meter wiegt 8 Kilogrm. Die Wulst enthält im Innern und in ihrer ganzen Länge einen weichen Eisendraht, welcher dazu dient, die Enden der Wülste sowol an einander zu befestigen, als sie auch seitlich zu verbinden. Die Vereinigung von zwei Wülsten geschieht, indem man sie 5 Centim. übereinander legt und sie dann mit dem Draht zusammenbindet. Soll eine Dampfleitung umwickelt werden, so macht man eine Umwindung, befestigt sie mit dem Draht aneinander und fährt dann fort, spiralförmig aufzuwinden. Bei Umhüllung von Dampfkesseln mit einer oder mehreren Oeffnungen befestigt man um die Oeffnungen starken Eisendraht, schneidet die Wülste in der betreffenden Länge ab und befestigt sie mit dem schon erwähnten Draht an dem Draht, mit dem die Oeffnungen umgeben sind. Wenn grosse Oberflächen umhüllt

---

1) Dingl. Journ. 232 p. 92.

2) Hoppenstedt, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 6 p. 287.

3) E. Ebermayer, Metallarbeiter 1879 Nr. 15; Scheibler's Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1879 II Nr. 17 p. 292.

werden sollen, oder wenn die Umhüllung eine grössere Festigkeit verlangt, werden die Wülste zuerst durch Zusammennähen mittelst Faden unter Zuhilfenahme einer Packnadel vereinigt. Auf diese Weise hat man dann eine Art Teppich hergestellt. Die Enden der Wülste müssen immer durch Zunähen geschlossen gehalten werden, damit die Masse nicht herausfällt. Der Inhalt der Wülste schiebt sich leicht zusammen und verändert dadurch seinen Durchmesser. Eine gleiche Oberfläche wird dann durch Schlagen mit einem Holze wieder hergestellt. Da die Wülste sehr gut halten, so ist ein Anstrich nicht nothwendig. — Es ist der Vorschlag gemacht worden, die Schlacke in folgender Weise [1]) zu verwerthen. Aus ihr wird ein Glasfluss hergestellt und aus diesem Eisenbahnschwellen gegossen, die mittelst des Siemens'schen Verfahrens gehärtet werden. Versuche, die mit solchen Schwellen bei einer Pferdebahn angestellt wurden, sind zu grosser Befriedigung ausgefallen. Bei der Schwierigkeit, das Holz zu den in der ganzen Welt jährlich etwa erforderlichen 60 Millionen Schwellen zu beschaffen, und der Raumverschwendung, welche durch die Schlackenberge bedingt wird, wäre das obige Verfahren, wenn es sich wirklich als praktisch durchführbar herausstellen sollte, von unberechenbarem Nutzen. —

B. Stabeisen.

H. Wedding [2]) erstattete einen Bericht über das schmiedbare Eisen auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1878, aus dem wir einen ausführlichen Auszug geben. Diese Ausstellung, bemerkte er mit Recht, gab ein klares Bild von dem gewaltigen Umschwung, der sich in Bezug auf die Darstellungsmethoden des schmiedbaren Eisens vollzogen hat und der, obwol nicht zum vollkommenen Abschlusse gekommen, doch diesem Abschlusse nahe ist. An Stelle des Schweisseisens, eines im teigigen Zustande mit Schlacke gemengt erhaltenen Produktes, ist das Flusseisen getreten, ein im flüssigen Zustand erhaltenes, daher schlackenfreies und völlig gleichförmiges Produkt. Die Processe, deren man sich allgemein bedient, um Flusseisen zu erzeugen, sind der Bessemer- und der Flammofen- (Siemens-Martin) Process. Der allgemeinen Anwendbarkeit dieser Processe setzten sich bisher drei Schwierigkeiten entgegen, welche die Wiener (1873) und die Philadelphia-Ausstellung (1876) noch als sehr erheblich und bedenklich für die allgemeine Ausbreitung der Flusseisenerzeugung darstellten, nämlich a) der Phosphorgehalt der Eisenerze; b) die Schwierigkeit, dichte Gussblöcke zu erzeugen und dichte Façongüsse darzustellen; c) die Schwierigkeit, das Flusseisen zu schweissen.

---

1) Köln. Zeit. 1879 20. Septbr.

2) H. Wedding, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1878 p. 196; Dingl. Journ. 231 p. 274; Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 50 p. 426; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 14, 24; Chem. Zeit. 1879 Nr. 1 p. 9.

a) *Phosphorgehalt der Erze.* 1. *Einfuhr fremder Erze.* Der Mangel an hinreichend phosphorfreien Erzen hat sich in den eisenindustriellen Ländern Europas mit dem Fortschreiten der Flusseisenerzeugung sehr lebhaft geltend gemacht. Man hat deshalb seine Zuflucht zu Erzen des Auslandes genommen und namentlich die zum Theil noch wenig ausgebeuteten Schätze des südlichen Europas und des nördlichen Afrikas herangezogen. Die Ausstellung gab hiervon ein gutes Bild. Besonders waren die Erze von Bilbao, deren jährlich über eine Million Tonnen exportirt werden, vertreten. Die exportirten Erze enthalten von 55 bis 64 Proc. Eisen und sind fast phosphorfrei. Nächstdem liefert Algier (Mocta und Tafna) nahezu $^1/_2$ Million Tonnen. Altberühmte Punkte, wie Elba, Sardinien, haben eine neue Wichtigkeit erlangt. Im Ganzen entspricht die Einfuhr derartiger Erze nach Frankreich, England und Deutschland etwa $1^1/_4$ Million Tonnen Roheisen, oder etwa 200,000 Tonnen weniger, als die Gesammtproduktion Preussens beträgt, auf welches von jenen Erzen noch nicht $^1/_4$ Million Tonnen kommt, während der Rest für England und Frankreich verbleibt. Die Schwierigkeit zum Bezuge solcher Erze wächst mit den Transportkosten und wird unüberwindlich, wo ein weiterer Eisenbahntransport erforderlich ist. Deshalb sind von den deutschen Werken hauptsächlich nur die in der Nähe des Rheines gelegenen in der glücklichen Lage, Gebrauch von solchen Erzen zu machen.

2. *Entphosphorung des Eisens.* Die zweite Art, sich unabhängig von dem Phosphorgehalt der Erze zu machen, begreift das grosse Gebiet der Verfahrungsarten zur Entphosphorung des Eisens. Auf diesem Gebiete zeigte die Ausstellung besonders deutlich, welche der zahlreichen vorgeschlagenen und versuchten Methoden wirklich praktisch geworden sind, welche sich im Stadium einer praktischen, daher hoffnungsvollen Entwicklung befinden, und welche als hoffnungslos aufgegeben wurden. Die Entphosphorung der Erze auf nassem Wege ist keinen Schritt vorwärts gekommen, die Entfernung des Phosphors im Hohofen ist gar nicht gelungen. α) *Entphosphorung des Roheisens beim Feinen.* Die wichtigste, theils im Stadium der hoffnungsvollen Entwicklung, theils bereits in praktischer Ausführung begriffene Methode, den Phosphor los zu werden, bezieht sich auf das Roheisen nach dem Abstich aus dem Hohofen oder nach wieder erfolgter Einschmelzung, und zwar beim Desiliciren oder Feinen. Die theoretisch längst bekannte Thatsache der Einwirkung der Eisenoxyde auf Silicium und Phosphor des Roheisens ist ziemlich gleichzeitig von Krupp in Deutschland und Bell in England (siehe S. 65) in das Stadium praktischer Versuche geführt worden, aus denen ersterer eine eigenartige Methode entwickelte, welche mit vorzüglichem Erfolge unter dem Schutze eines Reichspatents bereits zu grossartiger praktischer Anwendung gelangt ist. Langsamer schritten die Versuche Bell's voran, der nicht in der glücklichen Lage war, selbst über entsprechende Apparate zu verfügen, dagegen das grosse Verdienst hat, durch ein-

gehende wissenschaftliche Versuche die Kenntniss der bei diesem Processe stattfindenden Vorzüge zum Gemeingut zu machen, einem Processe, der wol als der bedeutendste Fortschritt seit Erfindung des Bessemer-Processes und der Siemens'schen Regeneratoren im Gebiete des Eisenhüttenwesens bezeichnet werden darf. Das Verfahren besteht darin, dass das geschmolzene phosphorhaltige Roheisen in einem rotirenden Ofen mit Eisenoxydherd entkieselt, ohne seines Kohlenstoffgehaltes beraubt zu werden, entphosphort und dann in einem Flammofen weiter auf Flusseisen verarbeitet wird. Selbstverständlich war nur der Bell'sche Process durch Proben vertreten, und zwar in der vorzüglichen Ausstellung der Werke des Clevelander Distrikts, die durch eine Schrift Bell's Erläuterung fand. Soweit ist das alte Problem, auf dessen Bedeutung Wedding seit 16 Jahren hingewiesen, das gemeinschaftlich zu bearbeiten er vergeblich unsere Eisenhüttenbesitzer seit Jahren aufgefordert hat, glücklich gelöst. Noch fehlt ein letzter Schritt, den Phosphor ohne das Silicium zu entfernen. Denn erst dann kann man den Bessemer-Process der Entkohlung direkt anschliessen, während jetzt nichts übrig bleibt, als den Flammofenprocess anzuwenden oder aber das entkieselte Eisen mit Siliciumeisen zu mischen und dann zu verbessemern. *β) Entphosphorung des Eisens beim Puddeln.* Der zweite eingeschlagene Weg klammert sich an den dem unzweifelhaften Untergange geweihten Puddelprocess an, mittelst dessen gewöhnlicher Modifikation man bekanntlich schon längst die Entphosphorung auf sehr vollständige Weise zu erreichen versteht. Der rotirende Puddelofen hat dem Processe nicht nur wegen der Beseitigung der Handkratzarbeit, sondern besonders wegen des bessern Gelingens der Entphosphorung eine weitere Lebensfrist gerettet. Der Danks'sche Cylinderofen [1]) hat sich demgemäss auch an einzelnen Stellen, wo ein phosphorreiches Material dazu anregte, wie im Cleveland-Distrikt, in Creuzot etc., eingebürgert. Der Cleveland-Distrikt stellte nur die Produkte aus, Creuzot dagegen ein Modell. Der Ofen ist hier mit gekühlter Theilungsbrücke ausgeführt, welche den Zweck hat, an Stelle einer die Bearbeitung erschwerenden grossen, zwei kleinere Luppen zu erzeugen. Der Tellerofen scheint für das Puddeln bereits wieder ganz aufgegeben worden zu sein. Mechanische Puddler sind als Reste einer überwundenen Periode in Form des Lemut'schen und Espinac'schen Apparates [2]), ersterer mit horizontalen Krücken, letzterer mit vertikaler, mit Rührarmen besetzter Spindel ausgerüstet, ausgestellt gewesen. Dieser ganze Weg, den Phosphor durch Puddeln zu entfernen, darf nun insoweit als ein Theil des Flusseisenprocesses betrachtet werden, als sich das entphosphorte Eisen in Form eines Zusatzes im Flammofen verwenden lässt. *γ) Rennarbeit.* Der dritte Weg der Entphosphorung beruht auf der Benutzung der Rennarbeit oder der direkten Reduktion der

1) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 59, 63, 67, 70; 1873 p. 74, 78; 1874 p. 60, 63, 64; 1875 p. 77, 85.
2) Vergl. H. Wedding, Eisenhüttenkunde, 1874 3. Abtheil. p. 288.

Eisenerze. Ausser dem alten Chenot'schen Verfahren[1]) mit seinen bekannten Apparaten, welches zu Bilbao sich in beschränkter Anwendung erhalten zu haben scheint, war von Martins in Sireuil ein ähnlicher Apparat ausgestellt, welcher sich dadurch von den älteren unterscheidet, dass das reducirte Erz in langen, freihängenden Röhren, welche sich an den Untertheil des Ofens anschliessen, nach der Reduktion abgekühlt wird. Wichtiger erscheint das von dem Amerikaner Dupuy eingeschlagene und durch Proben repräsentirte Verfahren der direkten Reduktion in ringcylinderförmigen Blechkästen, da bei dieser Methode der Luftzutritt von dem reducirten Erze ganz abgeschlossen bleibt. Bis zum gegenwärtigen Augenblick hat die Weiterverarbeitung des reducirten Erzes zu Flusseisen nach Anleitung des Llandore-Processes, welcher von Siemens in unbedeutender Ausstellung vor Augen geführt war, in der Weise, dass das reducirte Erz in einem flüssigen Eisenbade von höherm Kohlenstoffgehalt durch Eintränkung gelöst wird, nur einen beschränkten praktischen Erfolg gehabt. Noch scheint die Abscheidung der Gangarten als Schlacke ohne Ueberführung des Phosphors in das Metall eine für *unreine* Erze ungelöste Aufgabe, weil es nicht gelingt, den Process in hinreichend niedrigen Temperaturen auszuführen.

3. *Unschädlichmachung des Phosphorgehalts.* Ein dritter Weg, sich von der Bedingung phosphorfreier Erze loszumachen, liegt in der Unschädlichmachung des unbeseitigten Phosphorgehalts und zwar durch Benutzung eines niedriggekohlten und manganreichen Flusseisens, welches nur unter Zusatz eines im Verhältniss zu seinem Mangangehalt an Kohlenstoff armen Materials erzielt werden kann. Diese Methode beruht auf dem Grundsatze, dass die Schädlichkeit des Phosphorgehalts mit dem Kohlenstoffgehalte des Eisens abnehme. Der wesentliche Fortschritt, welcher diese Methode zu praktischer Anwendbarkeit geführt hat, ist die Darstellung geeigneter Manganverbindungen auf billige Weise. Die Erzeugung des Ferromangans, einer der Regel nach nicht über 5 bis 6 Proc. Kohlenstoff enthaltenden Eisenmanganlegirung, welche in allen Verbindungsnüancen durch die Ausstellung von Terrenoire, von J. Holtzer, der St. Louis-Hohöfen (in Frankreich) etc. vorgeführt war, im Hohofen macht bei hinreichendem Kalkzuschlag keine Schwierigkeiten mehr. Es gelingt, einen beliebigen Mangangehalt bis zu 87 Proc. Mangan hinauf zu erzielen, eine Aufgabe, die bekanntlich noch vor kaum $1^1/_2$ Jahr von den Siegerländer Hohofenbesitzern für unausführbar erklärt wurde. Unter Anwendung dieses Desoxydationsmittels kann das Flusseisen bis zu den kohlenstoffärmsten Nüancen herab (0,05 Proc. Kohlenstoff) dargestellt werden, da damit selbst ein ziemlich hoher Sauerstoffgehalt wieder entfernt wird.

b) *Schwierigkeit, dichte Gussstücke zu erzeugen.* 1. Darf man hinsichtlich der Entphosphorungsfrage die Entwickelung noch nicht für

---

1) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 6; 1858 p. 41; 1859 p. 46, 50, 51; 1879 p. 108.

völlig abgeschlossen halten, so ist die Schwierigkeit, dichte Gussblöcke darzustellen, nach dem, was in dieser Richtung die Ausstellung bot, nunmehr für überwunden zu erachten. Die vorwiegende Forderung der Consumenten, ein niedrig gekohltes Flusseisen zu erhalten, erhöhte die Schwierigkeit, blasenfreie Blöcke herzustellen, trotz der Fortschritte, die im Uebrigen gemacht wurden. Der zunächst liegende Versuch, das Ziel durch mechanische Hilfsmittel (Pressen) zu erreichen, ist an den meisten Stellen aufgegeben, und nur Whitworth in Manchester [1]) zeigte die Möglichkeit dieses Verfahrens durch eine vorzügliche Sammlung gepresster Dichtgüsse, welche, neben den ungepressten blasigen Güssen aufgestellt, den wesentlichen Einfluss der Pressung darstellten. Dagegen hat sich das chemische Verfahren, welches auf der Desoxydation durch Mangan, Silicium und andere Stoffe beruht, zu einer ganz erstaunlichen Vollkommenheit entwickelt. Nicht nur die mustergültige Ausstellung von Terrenoire, sondern auch zahlreiche andere Aussteller Frankreichs und Englands bewiesen, dass der Dichtguss für Flusseisen selbst sehr geringen Kohlenstoffgehalts durch Zusatz hinreichender Mengen von Desoxydationsmitteln in einem früher ungeahnten Maasse erreichbar ist. Unter den Desoxydationsmitteln spielen Mangan und Silicium die Hauptrolle, obwol auch Wolfram und Chrom für den gleichen Zweck bestimmt werden. Silicium ist das bei weitem wirksamste Mittel, aber ein Ueberschuss davon ist gefährlicher für die Beschaffenheit des Stahls, als der irgend eines andern Stoffes, namentlich des Mangans, welches daher mit Vorliebe als Ferromangan oder wol auch als Siliciumferromangan angewendet wird. Die Zusammensetzungen einiger solcher Desoxydationsmittel mögen hier angeführt werden:

1. *Siliciummanganeisen*

Silicium . .	5,55	10,20	7,60
Mangan . .	6,50	20,50	3,09
Eisen . . .	85,50	66,75	86,57

2. *Wolframmanganeisen*

Wolfram	24,25
Mangan	41,50
Eisen	30,00

3. *Chrommanganeisen*

Chrom	25,30
Mangan	13,20
Eisen	57,43

2. Auf demselben Grundsatze beruht auch die Möglichkeit, dichte *Façongüsse* zu erzeugen, und auch in diesem Felde zeigte die Ausstellung, dass die bisher bestandenen Schwierigkeiten als gehoben betrachtet werden dürfen. Die complicirtesten Gussstücke fanden sich in vorzüglicher Ausführung im rohen und bearbeiteten Zustande vor.

Das Ausglühen derselben zur Aufhebung der Spannung ist ebenso vortheilhaft, wie bei gewöhnlichen Gusswaaren, und es scheint beinahe, als wenn der ausgeglühte, auch wol durch Glühen in Oxyden schwach

1) Jahresbericht 1867 p. 89; 1871 p. 12; 1877 p. 94.

entkohlte Flusseisenguss bestimmt sei, den bisherigen schmiedbaren Guss, der aus Gusseisen erzeugt ist, zu verdrängen. Als besondere Methode ist die Härtung der Fabrikate zu erwähnen, welche nach derselben wieder auf einen besimmten Grad ausgeglüht werden, eine Methode, die nur für kohlenstoffreichere Produkte (Stahl) Anwendung finden kann, sich aber dann sehr vorzüglich bewähren soll, weil sie eine grosse Sicherheit in Bezug auf die zu erreichende Festigkeit zulässt.

3. Abgesehen von den direkt wirkenden Vervollkommnungen, welche eben beschrieben sind, hat nicht wenig zur Herstellung brauchbarer Güsse mittelbar auch der Fortschritt der Flusseisenprocesse im Allgemeinen beigetragen. Am wenigsten ist hier in Bezug auf den Bessemerprocess anzuführen, hinsichtlich dessen Folgendes bemerkenswerth erschien: 1) Die direkte Verwendung des flüssigen Roheisens von Hohöfen findet immer weitern Eingang. 2) Die Birnengase werden zur Erhitzung des Kupolwindofens verwendet (Cooper's System), eine Anordnung, welche nur bei sehr gleichlaufendem Betriebe hinreichende Vortheile verspricht. Bei direkter Benutzung des flüssigen Roheisens genügen die Gase des Hohofens ohne jedes besondere Brennmaterial für Winderhitzung und Kessel zum Hohofen- und Bessemerbetrieb (Chivors). 3) Die Accumulatoren werden als Differenzial-Accumulatoren mit durchgehender verjüngter Kolbenstange construirt (Twedell's System). 4) Die Bessemergebläse werden stehend angelegt. Eine gute Anordnung eines doppelten stehenden Gebläses nach Woolf'schem System, mit Balancier, gekühltem Windcylindermantel und Federventilen stellte im Modell Terrenoire aus.

Für den Flammofenprocess ist zu bemerken: 1) Fester (Siemens-) Ofen und Drehteller- (Pernot-) Ofen machen sich gegenseitig Concurrenz, ohne dass man sich bereits für die eine oder andere Gattung entschieden erklärt hat. 2) Für beide sind an Stelle der Siemens'schen Wärmespeicher (Regeneratoren) vielfach thönerne Winderhitzungsapparate (Recuperatoren) getreten, bei welchen auf sehr mannigfache Art die Verbrennungsluft in viereckigen, runden, sechseckigen aus feuerfesten Steinen gebildeten Kanälen durch die umspülenden Gase ununterbrochen erhitzt wird. 3) Der Drehofen ist zum Theil mit Düsen versehen (Fornoconvertisseur), so dass bei der tiefsten Stellung dieser Düsen Wind durch das Eisenbad nach Analogie des Bessemerns geblasen werden kann. 4) Der alte Oestlund'sche Puddeltopf ist für Flusseisen in Form eines Gefässes mit Gaslöthrohrflamme und Lufterhitzung wieder auf der Schaubühne erschienen. Ueber den mindestens zweifelhaften Erfolg dieses von Godfroy und Howson construirten Apparates bot die Ausstellung noch keinen Anhalt. 5) Die Feuerung ist vorwiegend Gas, aber theils ist der Gaserzeuger einzeln an jeden Ofen angefügt, theils getrennt und dann gemeinschaftlich für viele Oefen angeordnet. Das erste System scheint in Frankreich, das letzte in England bevorzugt zu sein. 6) Die Roste für direkte Feuerung werden in wesentlich sorgfältigerer und rationellerer Construktion als bisher

ausgeführt, aber die Frage, wo Complication der Einrichtung und ökonomischer Vortheil sich am besten die Hand reichen, ist noch nicht festgestellt.

c) *Schweissung des Flusseisens.* Was die Schweissung des Flusseisens betrifft, so sind die — bisher hauptsächlich durch Vorurtheile genährten — Schwierigkeiten, welche sich noch vorfanden, als ganz beseitigt anzusehen. Die Schweissbarkeit des Eisens steigt und fällt im Wesentlichen im umgekehrten Verhältnisse zu dem Kohlenstoffgehalte des Eisens; aber sie erreicht schneller als die Schmiedbarkeit ihre Grenze, weshalb sich hochgekohlte Eisensorten nicht mehr schweissen lassen. Mit der Schwierigkeit, gering gekohltes Flusseisen zu erzeugen, hat daher auch die Schwierigkeit der Schweissung abgenommen. Eine vorzügliche Sammlung der österreichischen Staats-Eisenbahn-Gesellschaft, ein mächtiges Panzerstück (0,56 Meter dick, 4,20 Meter lang, 1,20 Meter breit) der *Compagnie des Forges et Aciéries de la Marine*, welches aus vielen einzelnen Flusseisenblöcken zusammengeschweisst war, geschweisste Flusseisenketten u. s. w. bewiesen, dass in der That ein Hinderniss der Schweissung nicht mehr besteht. Die Frage, ob Bessemer-, ob Flammofen-Flusseisen den Vorzug verdiene, ist vielfach, namentlich in Schweden, rationell ventilirt worden und hat zu dem Resultate geführt, dass bei gleicher chemischer Zusammensetzung, gleicher Temperatur und gleichen Bearbeitungsbedingungen ein Unterschied nicht besteht. In der Praxis hat man sich der Regel nach bei grösseren Stücken und Façonguss zu Gunsten des Flammenofens, im übrigen zu Gunsten der Bessemerbirne entschieden. Die Entphosphorungsfrage durch Oxyde bei der Desilicirung giebt augenblicklich, vielleicht nur vorübergehend, dem Flammenofen das Uebergewicht. Die Verwendbarkeit des schmiedbaren Eisens hat wesentlich durch die allgemeine Benutzung des Flusseisens zugenommen, welches durch seine Schlackenfreiheit grössere Garantien bietet. Mächtige Stücke von vielen tausend Tonnen Gewicht sind jetzt nicht mehr als besondere Kunststücke zu betrachten. Die mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Sorten Flusseisen sind so leicht den einzelnen Zwecken der Praxis anzupassen, dass es nicht mehr schwierig ist, jeder in den Grenzen ökonomischer Ausführbarkeit bleibenden Anforderung zu genügen. Aber die ganze Flusseisenerzeugung hat mit einem Schlage das Eisenhüttenwesen aus den Windeln der Empirie herausgerissen und die Nothwendigkeit wissenschaftlicher Untersuchungen in den Vordergrund gestellt. Dies zeigt aufs erfreulichste die Ausstellung. Keine Sammlung der Produkte grösserer Eisenwerke findet sich ohne Analysen und Festigkeitsproben, welche bereits meist vollkommene Beherrschung der wissenschaftlichen Grundsätze beweisen. —

Lemut[1]) construirte einen neuen Puddelofen mit heisser

1) Lemut, Annal. des mines 1878 2 livrais. p. 314; Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 41 p. 345.

Luft und überhitztem Dampfe gespeist. — Th. Gidlow[1]) sucht den Puddelofen dadurch zu verbessern, dass er den ganzen Puddelofen, wie er seit 100 Jahren bekannt ist, beweglich montirt. Er ruht auf einem vertikalen Zapfen, aus welchem er aus der Horizontalen nach jeder Seite in eine um 30° geneigte Lage gebracht werden kann. — Ueber den Puddelofen von Casson-Dormoy[2]) liegen neue Berichte[3]) vor, aus denen hervorgeht, dass er ausserordentlich günstige Betriebsresultate ergeben. — Schneider[4]) liess sich eine Verbesserung an rotirenden Puddelöfen patentiren (D. R. P. Nr. 3868), die in der Anbringung einer Scheidewand im Ofen besteht, welche wie ein Messer wirkt und die Masse beim Umdrehen des Ofens immer in zwei Hälften theilt, ferner auch die Luppen theilt. — Ueber die Gaspuddelöfen bringt die *Ungarische berg- und hüttenmännische Zeitung*[5]) beachtenswerthe Notizen, resp. Vergleiche der Betriebsresultate dieser Oefen mit den Puddelöfen älteren Systems auf dem Walzwerke zu Salgo-Tarjan. — Weber[6]) liess sich einen Schweissofen mit Vorwärmer patentiren (D. R. P. Nr. 5923 vom 7. Jan. 1879). Durch die aus dem Ofen abgehenden Gase wird das einzusetzende Material vorgewärmt, wobei die Schlacke unbehindert abfliesst und man auf leichte Art und Weise das vorgewärmte Eisen in den Schweissofen bringen kann. —

M. Ballais[7]) beschreibt die Darstellung von Eisen aus Bilbaoerzen nach Chenot's Verfahren[8]). Die Verarbeitung dieser Erze auf Handelseisen umfasst die Reduktion in Chenotöfen zu Eisenschwamm und das Feinen des Schwammes im Schweissherd.

α) *Darstellung von Eisenschwamm.* Der Chenotofen besteht aus einer Retorte von feuerfesten Steinen, deren Querschnitt 0,30 auf 1,40 Meter beträgt; sie ist 8,50 Meter lang und nach unten zu durch ein 2,50 Meter langes metallisches Kühlstück verlängert. Die Charge ruht auf einem System von Metallstäben, die nebeneinander in Löchern lagern, welche sich am Boden des Kühlstücks befinden. Der Apparat ist oben und unten mit hermetischem Wasserverschluss versehen. Die 4 Feuerungen befinden sich symmetrisch auf beiden Seiten der Retorte; sie werden von Gewölben getragen, welche auf Pfeilern ruhen, die das

---

1) Th. Gidlow, Iron 1878 XI p. 614; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 22 p. 196; Dingl. Journ. 231 p. 37.

2) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 80; 1878 p. 95.

3) Engineer. and Min. Journ. New-York, 18. Jan. 1879; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 31 p. 275.

4) Schneider, Dingl. Journ. 232 p. 403; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 11 p. 96; 29 p. 259.

5) Zeitschrift des berg- und hüttenm. Vereins für Steiermark u. Kärnten 1878 p. 208; Dingl. Journ. 231 p. 378.

6) Weber, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 31 p. 280.

7) M. Ballais, Annal. des mines 1879 2 livraison p. 151; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 36 p. 318.

8) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 6; 1858 p. 41; 1859 p. 46, 50, 51; siehe auch Wedding-Percy, 1874 Bd. I p. 582; III p. 565.

Woche	Verbraucht Tons			Erzeugt Schwamm	100 Schwamm bedürfen:		
	Erz	Holzkohle	Steinkohle	Tons	Erz	Holzkohle	Steinkohle
1.	37,444	6,486	15,548	20,972	180	31	74
2.	36,156	6,348	13,846	21,068	171	30	65
3.	35,834	6,348	12,788	20,516	174	30	62
4.	35,972	6,302	12,696	20,194	177	31	62
5.	35,006	6,900	12,972	19,596	178	35	66
6.	36,432	6,900	12,236	20,194	180	34	60
7.	35,282	6,716	12,328	20,424	170	32	60
8.	36,616	6,130	12,190	20,700	176	32	58
9.	36,938	7,268	12,190	21,344	172	34	57

Ganze tragen. Die Gase von diesen paarweise verbundenen Feuerungen gelangen in 6 verticale Kanäle von 0,10 Meter Seitenlänge, die sich in jeder Langseite der Retorte befinden; sie vereinigen sich in zwei verschiedene Kanäle, die nach der Zugesse führen. Eine Batterie von 2 Retorten bildet einen vollständigen Ofen. Man chargirt abwechselnd schichtenweise in jeder Retorte Erz und klare Holzkohlen; letztere sind $^1/_3$ eichene, $^1/_3$ buchene und $^1/_3$ von Erdbeerbaum. Die Reduktion dauert 3 Tage; der erzeugte Schwamm erkaltet im Kühlstück und man entleert zweimal täglich, indem man einfach die Roststäbe zurückzieht. Bei normalem Betriebe darf der Schwamm in Berührung mit Luft nicht rothglühen; man befreit ihn von der Gangmasse. Einen Ofen bedienen in 24 Stunden 1 Aufseher, 3 Arbeiter, welche die Chargen aufgeben und das Produkt herausnehmen, und 2 Frauen, die die Materialien herbeischaffen und den Schwamm scheiden. Die Gesammtlöhne betragen 20 Frcs. Vorstehende Tabelle, den Büchern der Hütte entnommen, enthält den Aufwand an Erz, Stein- und Holzkohlen, und die Produktion von Eisenschwamm während einer ununterbrochenen Periode von 9 Wochen zu je 7 Tagen und für 2 Oefen. Ein Ofen verbrauchte in dieser Periode also täglich im Durchschnitt 2,584 Tonnen Erz, 0,479 Tonnen Holzkohlen und 0,927 Tonnen Steinkohlen auf eine mittlere Produktion von 1,468 Tonnen Eisenschwamm. Aus diesen Angaben kann man die Hauptfaktoren der Gestehungskosten von 1 Tonne Eisenschwamm ableiten. Es kosten nämlich:

1,753 Tons Eisenerz à 13,00 Frcs. . .	= 22,79	Frcs.
0,627 Tons Steinkohlen à 23,00 Frcs. . .	= 14,42	„
0,326 Tons Holzkohlen	= ?	„
Arbeitslohn und Aufsicht	= 13,62	„
Unterhaltungskosten und Diverses . . .	= 5,00	„
Anlagekosten	= 6,00	„
Betriebskosten	= 2,00	„
Zusammen	= 63,83	Frcs.

Dies ist ungefähr der Produktionspreis von 1 Tonne Schwamm auf jener Hütte.

β) Feinen im Schweissherd. In 12 Stunden macht man 15 bis 20 Chargen von je 92 Kilogrm. Schwamm und 25 Kilogrm. Holzkohlen. Man bläst mit 2 unter 15° geneigten Formen und mit 30 Millim. Quecksilberdruck. Die Schlacke scheidet sich ab; die Eisenluppe gelangt unter den Hammer, dann unter die Walzen. Einen Herd bedient in 12 Stunden ein Schmelzer und eine Frau, welche die Materialien herbeischafft. Nachstehende Tabelle enthält den Verbrauch an Schwamm und Holzkohlen, sowie die Produktion von rohem Eisen während 8 aufeinander folgenden Wochen zu je 7 Tagen und für ein einziges Feinfeuer:

Woche	Verbraucht Tons		Producirt rohes Eisen	100 Tons rohes Eisen brauchen:	
	Eisen-schwamm	Holz-kohlen	Tons	Eisen-schwamm	Holz-kohlen
1.	29,624	8,050	16,330	181	49
2.	24,380	6,440	13,202	184	48
3.	21,068	5,382	10,764	195	51
4.	21,160	5,842	10,626	199	54
5.	16,376	4,278	9,246	177	46
6.	20,976	5,612	11,592	181	48
7.	20,884	5,934	11,362	183	52
8.	21,436	5,888	11,500	186	51

Täglich verbrauchte man also im Mittel 3,141 Tonnen Eisenschwamm und 0,847 Tonnen Holzkohlen und producirte 1,690 Tonnen rohes Schmiedeeisen. Dies entspricht 1,857 Tonnen Schwamm und Brennstoff auf 1 Tonne Eisen. Die hierbei fallende Schlacke ist sehr reich; sie enthält 72,26 Eisenoxyd, 5,43 Eisenoxydul, 4,44 Manganoxyd, 0,80 Thonerde, 3,92 Kalk, 1,08 Magnesia, 12,00 Kieselsäure, 0,08 Schwefel und 0,08 Phosphorsäure. Das so erhaltene Eisen ist sehr weich, sehr streckbar und eignet sich speciell zur Darstellung von Nägeln zum Beschlagen der Achsen. Dieselbe Eisenqualität kann man auch im Hohofen erreichen; man muss hierzu möglichst kieselarmes Roheisen erblasen, indem man die Chargen beschleunigt und die Schlacke kalkreicher macht. Der Gestehungspreis der Tonne Roheisen gestaltet sich folgendermaassen:

Eisenschwamm 1,857 Tons à 63,83 Frcs.	=	118,53 Frcs.
Holzkohlen 0,499 Tons à 40,00 Frcs. .	=	19,96 „
Arbeitslohn und Aufsicht	=	7,69 „
Zusammen	=	146,18 Frcs.

Die direkte Erzreduktion im Chenotofen beansprucht reine und reiche Erze; auch ist die Leitung der Operation nicht leicht. Im Feinfeuer ist der Schwammverbrauch sehr hoch und erhöht den Gestehungspreis des Schmiedeeisens ausserordentlich. Um diesem Uebelstande zu begegnen, hat man vorgeschlagen, den Schwamm vorher zu comprimiren.

Auf der Hütte El Desierto scheint der Versuch dieser Behandlungsweise nicht günstig gewesen zu sein. Man hat die Ofenzahl allmälig von 6 auf 2 vermindert und diese letzten zwei, welche der Referent im Betriebe sah, schienen auch auf dem Aussterbeetat zu stehen. —

Du Puy's Process der direkten Darstellung von Eisen[1]) hat im Laufe des verwichenen Jahres wesentliche Fortschritte[2]) gemacht, insofern man die Pyritabbrände („*blue billy*") dazu verwendet und Anthracit-Kohlenstaub dabei benutzt[3]). — Smyth[4]) liess sich einen Terrassenofen zur direkten Eisenerzeugung patentiren (D. R. P. Nr. 3200 v. 19. April 1878). Derselbe gestattet die Darstellung von Eisen aus dessen Erzen in einem Vacuum- und Exhaustraum mit seitlicher Zuführung verschiedener Gase behufs Reinigung des von den Terrassen herabrinnenden Eisenerzes, Kupfererzes etc. — Justice[5]) liess sich ein Verfahren der Eisenerzreduktion in Blechbüchsen patentiren (D. R. P. Nr. 2717 v. 23. Nov. 1877). Reine Eisenerze werden mit passenden Zuschlägen in Büchsen aus zwei ineinander gesetzten durchlöcherten Eisenblechcylindern erhitzt, welche durch einen ringförmigen Boden geschlossen und mit einem abnehmbaren Deckel versehen sind, bei 350—400 Millim. Durchmesser des äussern und 150—175 Millim. Durchmesser des innern Cylinders. Man setzt die Büchsen z. B. in einem Siemensofen auf eine Unterlage von Holzkohlen und Koks und umgiebt und bedeckt sie damit, so dass sie sowol von aussen als von innen erhitzt werden. Sobald der Inhalt der Büchsen zu einer teigförmigen Masse zusammengeschmolzen ist, werden dieselben aus dem Ofen genommen und zum Ausquetschen der flüssigen Schlacke und zur Formgebung Quetschen, Hämmern oder Walzen übergeben. — Zur Fabrikation von Feinkorneisen bringt E. Vanderheyn[6]) folgende Notiz. Beim Puddelprocess lässt sich eine wesentliche Verbesserung in der Qualität des Produktes dadurch erzielen, dass man nach dem Einschmelzen, und sobald das Eisen sich zu körnen beginnt, Soda möglichst gleichmässig über das Metallbad ausstreut und durch Umrühren mit letzterem vermengt. Der hervorragendste Einfluss der Soda besteht in der Aufnahme des Siliciums, welches im anderen Falle nur auf Kosten des Eisens entfernt werden kann. Aus diesem Grunde wird auch die Menge des Zuschlages nach dem Siliciumgehalte des Roheisens berechnet und beträgt zweckmässig das $2^1/_2$fache des letzteren. Ausser dem Silicium wird noch ein Theil Phosphor oder Schwefel aufgenommen, wie dies durch Analysen erprobt worden ist. Verf. sagt, dass durch

1) Jahresbericht 1878 p. 106.
2) Dingl. Journ. 230 p. 506; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1000 p. 35.
3) C. W. Siemens verbreitet sich ausführlich über Du Puy's Process. Vergl. Dingl. Journ. 230 p. 84 und 181.
4) Smyth, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 3 p. 27.
5) Justice, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 2 p. 12; Dingl. Journ. 231 p. 427.
6) E. Vanderheyn, Monit. industriel 1878 V p. 612; Dingl. Journ. 231 p. 92.

das genannte Verfahren, selbst aus gewöhnlichen Roheisensorten, verhältnissmässig reines und weiches Luppeneisen dargestellt werden kann, welches sich recht gut zur Fabrikation sowol von sehnigem, als feinkörnigem Schmiedeeisen eigne und selbst in vielen Fällen in Concurrenz mit Holzkohleneisen treten könne. Um die Widerstandsfähigkeit von Eisenstücken gegen Zug, Biegung und Drehung zu erhöhen, taucht A. Seguin[1]) (in Paris) (D. R. P.) dieselben ganz oder nur mit dem in Anspruch zu nehmenden Theil in heisse verdünnte Schwefel- oder Salzsäure oder ein Gemenge von 1 Thl. Terpentin mit 5 bis 6 Thln. Wasser ein. Beim Gebrauch von Schwefelsäure wird das zur Kirschrothglut erhitzte Metallstück in eine Mischung gleicher Raumtheile 66gradiger Schwefelsäure und Wasser eingetaucht, dessen Temperatur 66 bis 200 ° C. betragen kann. Bei Verwendung von Terpentin muss das Bad beständig umgerührt werden, damit das Terpentin nicht über dem Wasser schwimme und sich beim Eintauchen des glühenden Metalls nicht entzünde. In allen Fällen wird das Metallstück in dem Bade erhalten, bis der eingetauchte Theil auf die Temperatur dieses Bades gesunken ist, und dann in kaltes Wasser geworfen. Soll z. B. die Widerstandsfähigkeit eines eisernen Hakens gegen Zug erhöht werden, so taucht man nur den untern Theil des Hakens parallel mit dessen Längenachse bis ungefähr ein Drittel seiner Höhe in das Härtebad. Ein Stück von rechtwinkligem Querschnitt, das an einem Ende befestigt und am andern belastet ist, wird mit der untern Seite auf ein Drittel der Höhe eingetaucht, ein prismatisches Stück dagegen, welches an beiden Enden aufliegt und in der Mitte belastet ist, wird mit der obern Seite eingetaucht. —

Adolf Schmidt[2]) (Docent in Heidelberg) veröffentlichte eine Abhandlung über die Verwandtschaftsverhältnisse des Eisens zu Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor. Aus der interessanten Arbeit, die einen wichtigen Beitrag zur Chemie des Eisens abgiebt, können wir wegen beschränkten Raumes nur die Hauptergebnisse bringen. Es sind dies folgende: 1) Für die chemisch unbeeinflussten Verwandtschaftsstärken dem Eisen gegenüber ergiebt sich die absteigende Reihe: Si, P, S, C. 2) Bei Gegenwart von Sauerstoff verändert sich diese absteigende Verwandtschaftsreihe so: P, C, Si, S. Die letzteren drei Stoffe werden oxydirt, der Phosphor nicht. 3) Bei Gegenwart von Sauerstoff und basischer Schlacke wird die Reihe: S, C, P, Si. Die vier Stoffe werden, ihren Hauptmassen nach, in umgekehrter Reihenfolge oxydirt. 4) Gemäss ihrem, nach den höchsten sich mit dem Eisen verbindenden Gewichtsmengen beurtheilten, Verbindungsvermögen innerhalb der hier in Betracht gezogenen Temperaturgrenzen, ordnen sich die Stoffe in absteigender Reihe wie folgt: S, P, Si, C. 5) Wachsende Temperatur erhöht das Verbindungsvermögen von Kohlenstoff, Silicium

1) A. Seguin, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 327.
2) Adolf Schmidt, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 32 p. 281; 33 p. 289; 34 p. 297.

und Phosphor, vermindert dagegen dasjenige des Schwefels. 6) Die Aufnahme von Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor ins Roheisen ist ein stetig fortschreitender Sättigungsprocess, der mit den Aequivalentzahlen dieser Stoffe in keiner bemerkbaren Beziehung steht. 7) Schwefel vertritt den Kohlenstoff; und, da seine Verwandtschaft zu Eisen eine stärkere ist, als die des Kohlenstoffs zu Eisen, so hindert er die Kohlung. 8) Die Aufnahme von Silicium und diejenige von Phosphor stehen in keinem merklichen Zusammenhange mit der Aufnahme von Kohlenstoff; vielmehr sind die Aufnahme von Kohlenstoff, die von Silicium, die von Phosphor in die Eisencarburete als getrennte und, innerhalb der metallurgisch in Betracht kommenden Grenzen, von einander unabhängige Vorgänge anzusehen. 9) Erst mit der Annäherung an den Sättigungszustand mögen Kohlenstoff, Silicium und Phosphor gegenseitig ihre Aufnahme in das Eisen beeinflussen. 10) Die Eisencarburete sind chemische Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen, wie Lösungen, Legirungen und Occlusionen, welche ebenfalls lockerere Arten von chemischen Verbindungen darstellen. Die Eisencarburete bilden, mit manchen andern metallurgischen Produkten, eine besondere Klasse von unbestimmten Verbindungen, welche sich zwar im flüssigen Zustande ähnlich wie Lösungen verhalten, allein in ganz anderer Weise, und zwar mehr nach Art der Legirungen, erstarren. Am Schlusse seiner Arbeit macht Verf. noch auf die theoretisch beachtenswerthe Thatsache aufmerksam, dass die für die Verbindungsvermögen angegebene Reihenfolge: S, P, Si, C, derjenigen Reihe entspricht, welche sich ergiebt, wenn man diese vier Stoffe nach der Grösse ihrer Atomgewichte ordnet, obgleich ihre annähernden Sättigungsprocente für höhere Temperaturen dem Eisen gegenüber (nämlich: 30, 22, 14, 4,5) zu ihren Atomgewichten (32, 31, 28, 12) in keiner erkennbaren Beziehung stehen. —

Fr. Meiser und H. Escherich[1]) (in Schwandorf, Bayern) liessen sich einen Blechglühofen mit Gasfeuerung patentiren. Zweck dieses Ofens ist die Beseitigung der Mängel der bisherigen Blechglühöfen, nämlich: Bisher war es nicht möglich, durch die ganze Fläche des Ofens oberhalb und unterhalb der Bleche eine annähernd gleiche Hitze zu erzielen, vielmehr ist bei den Flammöfen die Hitze nächst der Feuerbrücke und oberhalb der Bleche, bei den sogenannten *four dormants* dagegen längs der Mittellinie des Ofens und unterhalb der Bleche stets beträchtlich grösser, als an den übrigen Theilen des Ofens. Es ist bei beiden Ofensystemen sehr schwierig, constant eine reducirende sauerstofffreie Flamme zu erhalten, indem mit dem Niedersinken der Brennmaterialschicht und bei Flammöfen auch durch das Oeffnen der Thüren behufs Aufgabe frischen Brennmaterials nur allzuleicht überschüssiger Sauerstoff eindringt. Die Temperatur und die chemische Zusammensetzung der Flamme ist nicht gleichbleibend, sondern

1) D. R. P. Nr. 1795 vom 12. Febr. 1878.

variirt, wie bei allen Oefen mit direkter Feuerung, mit der Höhe der Brennmaterialschicht. Bei beiden Systemen ist eine Verunreinigung des Bleches durch Flugasche und bei Flammöfen eine Schädigung desselben durch das sich beim Auflegen frischer Kohle entwickelnde Schwefelsubliment fast unvermeidlich. Ferner wird bisher nur die Ueberhitze der reducirenden Flamme, nicht aber auch die Heizkraft der in derselben noch enthaltenen unverbrannten Gase verwerthet, sondern dieselben in Form von Rauch durch den Kamin abgeführt. Um diese Missstände zu beseitigen, wurde dem Glühofen folgende Construktion gegeben: Das Brennmaterial, gleichviel ob Stein- oder Braunkohle, Lignit, Torf, Holz etc., wird in einem dem Brennmaterial angepassten Generatorsystem vergast und hierdurch die Flugasche beseitigt. Das entwickelte Gas wird durch einen Kanal zu dem Ofen oder einer Ofengruppe (am zweckmässigsten ist ein System von vier Glühöfen in gleicher Anordnung, wie solche bei den *four dormants* üblich ist) geleitet. Die Verbindung zwischen dem Gaszuleitungskanal und den einzelnen Oefen ist durch je zwei Ventile hergestellt und gelangen die Gase durch dieselben zuerst in Kanäle, und von da durch zwei Chamotteroste in zwei Brennkammern. Die einströmende Luft wird durch Bedeckung der Schieber, die Gasmenge durch Glockenventile regulirt, dass eine Reduktionsflamme entsteht. Letztere tritt durch Füchse gleichmässig vertheilt längs den beiden Langseiten auf den Herd, die auf vorspringenden Chamottesteinen ruhenden Bleche rings umspülend. Da die Verbrennungsluft durch ein Chamottegitter fein vertheilt und auf der den Füchsen gegenüberliegenden Seite eintritt, folglich durch die ganze Breite der Verbrennungskammer das im Ueberschuss vorhandene Gas durchziehen muss, ist es nicht leicht möglich, dass noch freier Sauerstoff zu den Füchsen gelangt und ist hiermit Sicherheit gegeben, dass die Bleche stets nur von reducirender sauerstofffreier Flamme umgeben sind. Da ferner die Verbrennungskammern unmittelbar unter der Herdsohle des Glühofens liegen und sich durch den ganzen Ofen erstrecken, wird letztere ihrer ganzen Länge nach sehr intensiv erwärmt, so dass zur Wirkung der Flamme noch die Strahlung des Bodens tritt, wodurch die Hitze unterhalb und oberhalb der Bleche nahezu die gleiche wird; da endlich in beiden Verbrennungskammern die Gasschlitze (Brenner), die Luftschlitze und die Füchse durch die ganze Länge des Ofens gleichmässig vertheilt sind, ist auch die Vertheilung der Flamme und der Wärme durch die ganze Fläche des Ofens die gleiche. Die Flammen ziehen von den beiden Längsseiten nach der Mitte, treffen daselbst aufeinander und ziehen durch zwei mit Thonschiebern versehene Füchse durch das Gewölbe des Ofens ab. Da diese Flamme noch eine beträchtliche Menge unvollständig verbrannter Gase enthält, wird dieselbe nochmals in Brennkammern geleitet, woselbst einströmende erwärmte Luft dieselben zu einer weissen Flamme verbrennt. Die Erwärmung dieser Verbrennungsluft wird dadurch bewirkt, dass dieselbe vor ihrem Eintritt

in die Verbrennungskammer Kanäle passiren muss, welche zwischen den hocherhitzten Gewölben liegen. Die Verbrennungsprodukte passiren den darüberliegenden Feuerrohrkessel dreimal seiner ganzen Länge nach, so dass die Wärme derselben thunlichst ausgenutzt wird. Weitere Vortheile dieser Ofenconstruktion sind, dass nie Schwefel zu dem Blech dringen kann, indem das sich etwa bildende Schwefelsublimat wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff in den Verbrennungskammern vollständig verbrennt. Ferner, dass infolge der Anwendung von Gas als Brennmaterial die chemische Zusammensetzung und die Temperatur der Flamme nicht wechselt, sondern gleichbleibend ist und, da man stets beträchtlichen Gasüberschuss in dem Glühofen hat bezw. erhalten kann, sich auf den Tafeln ein äusserst fein vertheilter Kohlenstoff niederschlägt, welcher dieselben vor Zunder schützt, wodurch die Bleche ein vorzügliches Aussehen erhalten. Ferner hat die Erfahrung gezeigt, dass bei Anwendung des oben beschriebenen Ofens der Abfall sich wesentlich vermindert, indem die Langseiten der Bleche mindestens ebenso stark als die Mitte der Bleche erwärmt werden, was bei den bisherigen Construktionen nicht der Fall ist, folglich auch die Dehnung der Bleche in der Mitte und an den Seiten beim Walzen die gleiche ist, wodurch das durch die ungleiche Dehnung bewirkte Aufplatzen (Einreissen) an den Längsseiten nahezu beseitigt ist. Endlich erwähnen die Patentinhaber, dass die Form dieser Oefen der der *four dormants* gleicht, so dass letztere ohne Schwierigkeit nach diesem System umgebaut werden können. —

Fr. Meiser und H. Escherich[1] (in Schwandorf, Bayern) liessen sich einen Drahtglühofen patentiren. Es giebt gegenwärtig *zwei* Systeme solcher Glühöfen; bei dem einen sind die Glühkessel fest, bei dem anderen beweglich mittelst eines Dreh- oder Laufkranes. Im ersten Falle erkalten dieselben in dem Ofen, im letzten werden sie glühend ausgehoben, um in freier Luft abzukühlen. In beiden Fällen ist ein grosser Wärmeverlust die Folge. Um die Nachtheile beider Systeme theils zu beseitigen, theils zu mindern, haben die Patentinhaber dem Ofen die in beiliegenden Zeichnungen dargestellte Construktion gegeben, und wählen hierbei als rationellste Feuerung die Gasfeuerung. Der Ofen wird am zweckmässigsten in den Boden versenkt, so dass die Decke desselben in der Hüttensohle liegt. Bei Kesseln gewöhnlicher Grösse (1 Meter Höhe, 0,8 Meter Durchmesser) verlangt derselbe 2 Meter Bodentiefe. Doch kann er auch über der Hüttensohle angebracht werden, ist jedoch sodann nicht so leicht zu bedienen. Die Vorzüge dieser Construktionen, hinsichtlich deren Details auf die Patentschrift verwiesen sei, gegenüber den bisher üblichen Drahtglühöfen sind: 1) Wird wesentlich an Brennmaterial gespart, da nicht nur die Wärme der fertig geglühten Kessel dadurch, dass dieselbe zur Vorwärmung der Verbrennungsluft dient, grösstentheils wiedergewonnen, sondern

1) D. R. P. Nr. 2430 vom 16. März 1878.

auch die Wärme der Verbrennungsprodukte dadurch, dass dieselbe nacheinander vier, fünf oder sechs Kessel umstreicht, aufs äusserste ausgenutzt wird. 2) Werden die Kessel sehr geschont, da dieselben nie von Stichflammen getroffen, stets nur langsam vorgewärmt und nur langsam abgekühlt und nie vom Platze gehoben werden. 3) Sind die Anlagekosten bei gleicher Produktion wesentlich geringer, da die theuren Kranen sowie die Anschaffung einer grösseren Anzahl Reservekessel ganz in Wegfall kommen und für acht bis zehn Kessel nur eine Feuerungsanlage (ein Gasgenerator) nöthig ist. Die Kessel können sowol von Guss- als von Schmiedeisen oder aus beiden combinirt sein, indem man die Bodenplatte von Guss, den Mantel von Blech herstellt. Diese Theilung macht die Anschaffung billiger und ermöglicht durch die Ausnützung jeden Theiles für sich eine grössere Ersparniss. 4) Die Bedienung ist höchst einfach, da das Ein- und Ausheben der Kessel wegfällt und nur ein Rost zu bedienen ist. Ein Mann kann das Aus- und Einpacken des Drahtes und die Heizung selbst bei sehr grosser Produktion bewerkstelligen, wenn ihm der Draht in das Glühlokal gestellt wird. Die Regulirung des Feuers geschieht einzig durch Ventile; die Entzündung des Gases bei dem Umstellen erfolgt bei continuirlichem Betriebe stets von selbst, da das Gas stets im heissen Raume ausströmt und heisse Luft vorfindet. Bei Beginn des Ofenbetriebes wird mit einem brennenden Span angezündet. Die Ansprüche der Patentinhaber sind folgende: 1) Die Anordnung einer der Grösse und Produktion entsprechenden Anzahl von Glühkesseln in einem gemeinschaftlichen Ofensystem, wobei die Wärme der abkühlenden Kessel sammt Drahtinhalt zur Erhitzung der Verbrennungsluft und die abziehenden Feuergase zum Vorwärmen der Kessel benützt werden. 2) Bei Gebrauch der Gasfeuerung die Anwendung von Heizröhren, durch welche das Gas, gleichmässig und fein vertheilt, in allen Höhen des Ofens eingeführt wird. 3) Die Anwendung eines Wechsels, um ein und dieselben Kanäle bald als Rauch-, bald als Gaskanäle, und ein und dieselben Ventile bald als Rauch-, bald als Gasventile benutzen zu können. —

C. Stahlerzeugung.

A. v. Kerpely[1]) hielt (am 18. Nov. 1878) in der k. ungarischen Akademie der Wissenschaften einen Vortrag über die Unterscheidungsmerkmale des Stahls (Warmbruchprobe, erregter Zustand der Eisen- und Stahlmoleküle). Unter gewissen innern oder äussern Einflüssen treten molekulare Veränderungen des Stahls ein, welche auf der Bruchfläche erkennbar sind. Allgemein bekannt sind die Veränderungen, welche das sehnige Eisen unter anhaltenden Erschütterungen oder unter anhaltendem Erwärmen erleidet; die Sehne wird körnig.

1) A. v. Kerpely, Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 48 p. 405; 49 p. 413.

Beim Stahle geben, obwol seltener, sich ähnliche Veränderungen unter den genannten Einflüssen durch verändertes Korn und höheren Glanz kund. Den Zustand, in welchem sich die Eisen- und Stahlpartikelchen während dieser Veränderung befinden, nennt der Verf. einen *erregten* und betrachtet umgekehrt die Moleküle als in Ruhe befindlich, wenn weder Erwärmung noch mechanische Beanspruchung auf dieselben wirken. Als Folge langdauernder Erregung tritt eine Verminderung der Cohäsion d. i. eine Verminderung der Festigkeit ein. Der Verf. unterwarf nun verschiedene Stahlsorten in dem Zustande der Erregung, d. h. bis zur dunkelblauen Anlauffarbe im Bleibade erwärmt, einer Bruchprobe und verglich das Aussehen des Bruchs mit demjenigen des in gewöhnlicher Temperatur gebrochenen Stabes. Eine Anzahl Abbildungen veranschaulichen die erhaltenen Ergebnisse und die aus denselben gezogenen Schlüsse. Da ohne Wiedergabe dieser Abbildungen ein ausführlicheres Eingehen auf die umfangreiche Arbeit zwecklos sein würde, sei auf das Original verwiesen und nur kurz die von dem Verf. für das verschiedene Bruchansehen der Kalt- und Warmbruchprobe gegebenen Erklärungen zusammengefasst. Die Ursachen der Strukturverhältnisse sind nun nach dem Verf. α) verschiedene Kohlungsstufen neben einander. Weiches Eisen unterliegt in erregtem Zustande leicht der Spaltung und die blättchenartigen Spaltungsprodukte durch mechanische Bearbeitung einer Verschiebung, so dass im Warmbruche eine schichtweise Absonderung der harten und weichen Krystalle sich zeigt. Von grossem Einflusse ist β) die bei Herstellung des Stahls angewendete Temperatur. Je niedriger die Temperatur, desto deutlicher die Erregung im Warmbruche. Der Verf. zieht hieraus den Schluss, dass eine Steigerung der Temperatur im Stadium der Vollendung beim Bessemerprocesse ein Mittel sei, ein dem Tiegelgussstahle im Verhalten gleiches Produkt darzustellen. Eine andere Ursache liegt γ) in den Veränderungen, durch die Gegenwart von Silicium und Mangan hervorgerufen. Alle diese Umstände zusammen lassen die Warmbruchprobe nach der Meinung des Verf.'s als ein bewährtes Mittel erscheinen, auf den Verlauf des Frischprocesses, die Menge von Mn und Si im Stahle u. s. w. Schlüsse zu ziehen. Nach dem Verf. sollte daher die genannte Probe in den Stahlhütten wie in allen Werkstätten, wo es auf genaue Kenntniss der Eigenschaften des verwendeten Stahls ankommt, adoptirt und der Beachtung werth befunden werden. —

Martens[1]) veröffentlichte Gedanken über die Frage der Klassifikation von Eisen und Stahl. Zur Entscheidung der Frage, wie sollen Eisen und Stahl klassificirt werden, d. h. wie lässt sich der Kaufwerth, der Nutzungswerth der zu erstehenden Materialien bestimmen? ist es Erforderniss, das zu klassificirende Material vollständig zu kennen. Bei der ungemein grossen Lückenhaftigkeit

1) Martens, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1879 XXIII p. 337; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 35 p. 312.

dieser Kenntniss wird zur endgültigen Beantwortung der obigen Frage die Durchführung einer andauernden Enquête im grossen Maassstabe und mit grossen Mitteln für erforderlich erachtet, welche nach bestimmten wissenschaftlichen Grundsätzen den Zusammenhang der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Materials je nach seiner Darstellungsweise, Bearbeitung etc. erforscht. Es werden dann ausführlicher die Grundzüge angedeutet, nach welchen etwa die Untersuchungen auszuführen sein dürften. Ein wol zu beherzigender Artikel. —

Das bekannte Stahlwerk Seebohm & Dieckstahl, *Dannemora Steel Works*, Sheffield [1]), empfiehlt für die verschiedenen Verwendungen Stahl von folgendem Kohlenstoffgehalt: Nr. 1 mit $1^1/_2$ Proc. Kohlenstoff. Härtegrad für Rasirmesser, Dreh- und Hobelmeisel, Lochbohrer etc. Sollte nur von einem sehr tüchtigen Arbeiter verarbeitet werden. Wenn nur das Geringste überhitzt, ist der Stahl verdorben. Nr. 2 mit $1^1/_4$ Proc. Kohlenstoff. Härtegrad für Dreh-, Hobel- und Stossmeisel, Lochbohrer, kleine Fraisen und Gewindebohrer etc. Kann von jedem guten Arbeiter ohne Schwierigkeit verschmiedet und behandelt werden. Ist nicht schweissbar. Nr. 3 mit $1^1/_8$ Proc. Kohlentoff. Härtegrad für Lochstempel, Mühlpicken, Fraisen, Kreismesser, kleine Scheermesser, Aufräumer, grosse Drehmeisel und Lochbohrer, Gewindebohrer, Backen für Schneidkluppen etc. Ist kaum schweissbar. Nr. 4 mit 1 Proc. Kohlenstoff. Härtegrad für Handmeisel, Schrottmeisel auf warmem Eisen, mittelgrosse Scheermesser, grosse Lochstempel, grosse Gewindebohrer, Grubenbohrer auf Granit. Lässt sich mit Vorsicht schweissen. Nr. 5 mit $^7/_8$ Proc. Kohlenstoff. Härtegrad für Kalt-Schrottmeisel, Patrizen, grosse Scheermesser, Grubenbohrer, Schmiedewerkzeuge, als Setzhämmer, Gesenke etc. Lässt sich ohne Schwierigkeit schweissen. Nr. 6 mit $^3/_4$ Proc. Kohlenstoff. Härtegrad für Matrizen, Döpper (Schellhämmer), Hämmer. Schweissbarer Gussstahl für Hobeleisen, Grubenbohrer etc. Ausserdem wird noch eine Nr. 7 geliefert, nämlich Stahl, der aussen hart und innen weich ist, für Gewindebohrer, Aufräumer etc., um bei geringer Hitze (dunkelroth), ohne zu zerspringen, sich gut zu härten. —

Ein vereinigter Flamm- und Bessemerofen, auf welchen Fr. Krupp [2]) (in Essen) ein Patent (D. R. P. Nr. 2356 vom 28. Dec. 1877) erhielt, soll das Bessemern solcher Eisensorten ermöglichen, welche im gewöhnlichen Converter zu kalt gehen, wie das weisse Roheisen, sowie auch das Zusetzen beliebig grosser Quantitäten von Stahl und Eisen gestatten. Dies ist dadurch möglich gemacht, dass man den Ofen in beliebiger Abwechselung heizen oder Wind durch denselben blasen kann. Der Apparat kann eine gewöhnliche, nur flach gedrückte Bessemerbirne mit breiter Schnauze sein, durch welche

1) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 351.

2) Fr. Krupp, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 2 p. 12; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 55; Chem. Centralbl. 1879 p. 591.

letztere der Apparat mittelst einer Crampton'schen Kohleneinspritzfeuerung oder durch eine Siemens'sche Rotatorfeuerung geheizt wird. Drehung und Umsteuerung erfolgt wie gewöhnlich. Der Wind tritt vom Converterzapfen aus in eine über die ganze Breite der Birne gehende Reihe von Düsengehäusen am Boden der Birne und von diesen in die Bessemerpfeifen. Bei einer andern Ausführungsweise erhält der Apparat dieselbe Form wie im ersten Falle, aber eine schmale Schnauze und einen Doppelboden, dessen Mittelwand der vertikalen Mittelebene der Birne parallel ist. Die beiden Böden werden während des Bessemerns getrennt und durch beide Converterzapfen in gewöhnlicher Weise mit Wind versehen. Beim Drehen des Apparates in liegende Stellung wird zum Heizen der Charge der Wind selbstthätig in dem untern Boden durch Leuchtgas ersetzt, welches durch etwas Dampf mit Druck injicirt wird. Der obere Boden erhält den zur Verbrennung des Leuchtgases nöthigen Wind. Das Arbeitsverfahren besteht darin, dass man beispielsweise weisses Roheisen durch die Schnauze in den Ofen fliessen lässt, in demselben zuerst überhitzt, dann nach Umstellung des Apparates bessemert, worauf Abfälle zugesetzt werden und nach wieder vorgenommener Umstellung nachgeheizt wird. Durch die während dieses Nachheizens eintretende Beruhigung der Charge, sowie durch passende Zuschläge erfolgt eine bessere Qualität des Produktes. — L. Simonin[1]) macht auf die Verwendbarkeit der Pyrite zur Stahlerzeugung aufmerksam. — Ueber die Anwendung des Bessemerprocesses zur Verhüttung von Schwefelkies (und anderen Sulfureten; siehe Kupfer) liegen Mittheilungen von John Hollway[2]) (in London, 7 *Jeffrey's Square)* vor. — Frank[3]) veröffentlichte eine Abhandlung über die Fabrik-Einrichtung und Gussstahlfabrikation nach Bessemer's Methode. Es werden in folgender Reihenfolge besprochen: Anlage der Fabriken, Maschinen, Oefen und Converter, Giesspfannen und sonstige Geräthschaften, Rohmaterialien, Bessemerprocess und Allgemeines über Fabrikate, in sehr eingehender Weise und unter Mittheilung der neuesten Erfahrungen und Ergebnisse. — Fr. Schmidt[4]) (in Haspe) giebt der Bessemerbirne eine andere Gestalt (D. R. P. Nr. 1303 vom 19. Oct. 1877). Durch diese Abänderung soll die mit Schwierigkeiten verbundene Verwendung hoch gepressten Windes vermieden werden. Details in der Patentschrift. — A. Rühle von Lilienstern[5]) liess sich eine Vorrichtung zum Stampfen von Bessemerbirnenböden ohne eingesetzte Düsen patentiren. (D. R. P. Nr. 3472 vom

1) L. Simonin, Compt. rend. LXXXVIII p. 586; Chem. Centralbl. 1879 p. 302.
2) Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1005 p. 94; 1006 p. 103.
3) Frank, Glaser's Annal. 1879 Nr. 43 p. 217; 48 p. 389; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 23 p. 207; 30 p. 268.
4) Fr. Schmidt, Dingl. Journ. 231 p. 543.
5) A. Rühle von Lilienstern, Dingl. Journ. 232 p. 140.

25. Dec. 1877). — Edwin Pettitt[1]) nahm ein Patent auf eine Verbesserung des Bessemerprocesses, darin bestehend, dass man dem geschmolzenen Eisen, während es sich im Converter befindet, mit Hülfe eines Gebläses ein Pulver incorporirt, durch welches das Eisen fasrig werden und das Krystallinischwerden desselben vermieden werden soll. Das Pulver besteht aus Glas, Schlacke, Hammerschlag, Feldspath, Eisenerz, Manganoxyd, Anthracit, Rohsoda in Mengen von 0,5—5 Proc. —

S. Kern[2]) macht Mittheilungen über die Verwendung von Stahlabfällen für den Bessemer-Process. Der von verschiedenen Metallurgen gemachte Vorschlag, Stahlabfälle zum Zweck ihrer Zugutemachung in den Bessemer-Converter zu geben, und zwar nach Beendigung der Charge, giebt nach M. Chernoff's Versuchen kein günstiges Resultat, indem die Homogenität des Bessemermetalls dadurch beeinträchtigt wird. Chernoff hält es für vortheilhafter, die Stahlabfälle mit dem Roheisen im Kupolofen zu schmelzen. Um die Anwendbarkeit dieser Methode nachzuweisen, wurden die folgenden Versuche ausgeführt. Eine Mischung von 110 Pud englischen Roheisens mit einem Gehalt von 3,5 Proc. Si, 130 Pud schwedischen Roheisens mit 1 Proc. Si und 55 Pud Stahlabfällen enthielt nach dem Schmelzen im Kupolofen

C . . .	4,05 Proc.
Si . . .	1,63 „
Mn . . .	0,20 „

Der aus dieser Mischung im Bessemer-Apparate dargestellte Stahl war von guter Qualität. Eine andere Mischung, bestehend aus 130 Pud des obigen englischen Roheisens und 150 Pud Stahlabfällen wurde gleichfalls im Kupolofen geschmolzen; das Produkt enthielt

C . . .	4,40 Proc.
Si . . .	1,53 „
Mn . . .	0,11 „

und gab im Bessemer-Apparate gleichfalls Stahl von vortrefflicher Qualität. Die zu den Mischungen verwandten Stahlabfälle enthielten

C . . .	0,30 Proc.
Si . . .	0,05 „
Mn . . .	0,25 „

und bestanden in Stücken von $^3/_4$ bis $1^1/_4$ Pud. Hieraus geht hervor, dass alte, in Stücke geschnittene Schienen durch diesen Process mit Erfolg zu verwerthen sind und dass der geringe darin enthaltene Gehalt an Kohlenstoff kein Hinderniss dabei bietet, indem die Erfahrung ergiebt, dass die Abfälle beim Schmelzen im Kupolofen mit Kohlenstoff vollständig gesättigt worden, trotzdem der Schmelzprocess nur 50 Mi-

1) Edwin Pettitt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1493.

2) S. Kern, Engin. and Min. Journ. New-York 1878 Nov. 16; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 12 p. 102.

nuten dauerte. Allerdings ist für das Bessemern dieser Produkte ein kräftiges Gebläse erforderlich, wie auch der Durchmesser der Düsen vergrössert werden muss. Diese Aenderungen aber setzen die Stahlwerke in den Stand, alle alten Schienen, auf billige Weise, ohne Schwierigkeit zu schmelzen. Der auf diese Weise dargestellte Stahl wird ferner billig sein, da es möglich ist, Roheisen mit 1—1,25 Proc. Si zu verarbeiten anstatt der besonderen Eisensorten mit 4—5 Proc., welche 5—8 sh. per Tonne theurer sind, als gewöhnliches Roheisen. Der geringe Gehalt an Si im Roheisen, 1 Proc. statt 4 Proc., veranlasst ausserdem weniger Metallverlust und kürzt den Process um fast die Hälfte ab. Chernoff empfiehlt die folgenden Aenderungen des *modus operandi* im Bessemern: 1) Die Dimensionen des Gebläses müssen der Art sein, dass nöthigenfalls ca. 45 Cubikmeter Luft in der Minute pro Tonne des zu verarbeitenden Metalls geschafft werden können. 2) Der Durchmesser der Düsen muss ungefähr 14 Millim. betragen und der Flächeninhalt der Düsen nicht weniger als 20 Quadratcentim. für jede Tonne des verarbeiteten Metalls. —

Friedrich C. G. Müller[1] (in Osnabrück) hat seine Untersuchungen über den Bessemerprocess[2]) fortgesetzt. Die *erste* Arbeit des Verf.'s, die sich auf Bessemerstahlproben vom Stahlwerk Osnabrück bezog, hatte auf eine *neue* Art des Bessemerprocesses geführt, dessen Eigenart in dem Stillstand der Verbrennung des Siliciums während der Eruptionsperiode bestand, und einer heissen Endperiode von kurzer Dauer, mit energischem Abbrand von Silicium und Mangan, bei erlöschender Kohlenstoffverbrennung. Als Vermuthung wurde damals ausgesprochen, dass dieser neue Process eine weitere Verbreitung haben müsste. Durch die Bereitwilligkeit der Direktoren einer Anzahl norddeutscher Bessemerwerke hat nun der Verf. nicht nur die Richtigkeit jener Vermuthung experimentell feststellen können, sondern hatte auch Gelegenheit, durch persönlichen Verkehr mit den tüchtigsten Bessemeringenieuren fachmännische Erfahrungen und Urtheile einzuholen. Nachstehende Chargen wurden im Beisein des Verf.'s geblasen.

a) *Stahlwerk Hörch in Dortmund* (am 27. April 1878). Der Einsatz von 7500 Kilogrm. bestand zu $^2/_3$ aus Cumberlandbessemereisen, zu $^1/_3$ aus manganreichem, deutschem Bessemereisen. Sofort Natriumlinien. Die Roheisenprobe wurde, wie immer, nicht aus der Rinne, sondern aus dem Converter, nachdem einige Sekunden geblasen, entnommen. Die zweite Probenahme fand statt nach $4^1/_2$ Minuten, als die Flamme anfing constant zu werden, worauf 150 Kilogrm. Schienenenden kalt zugesetzt wurden. Die folgende Probe wurde genommen zu Anfang der dritten Periode. Am Ende des Processes sah man nur dicken Qualm, keine eigentliche Flamme über dem Converterhalse. Darauf wurden $6^1/_2$ Proc. geschmolzenes Spiegeleisen zugelassen, wobei eine

1) Friedrich C. G. Müller, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 82—93.
2) Jahresbericht 1878 p. 129.

sehr kräftige Kohlenoxydflamme mit brillantem Manganspectrum auftrat, schliesslich 250 Kilogrm. Schienen nachgesetzt und langsam auf und nieder gekippt. Das fertige Metall zeigt beim Ausgiessen am Strahl oben und unten eine Flamme und erstarrt ruhig zu homogenen Blöcken. Die Probe vor Spiegelzusatz trieb indessen sehr stark. Die Schlacke wurde erst am Ende dünnflüssig, die Schlackenprobe war blau angelaufen.

	Charge	Nach Minuten			Nach Spiegel
		$4^1/_2$	13	16	
C	3,52	2,78	0,428	0,053	0,228
βC	—	—	0,215	—	—
Si	1,85	1,21	0,932	0,285	0,270
Mn	1,93	1,69	1,005	0,373	0,620

b) *Union zu Dortmund* (am 27. April 1878). Der Einsatz von 8000 Kilogrm. bestand zu $^3/_8$ aus englischem Eisen, zu $^3/_8$ aus deutschem, zu $^2/_8$ aus Stahlabfällen. Die Charge ist etwas kälter eingeschmolzen, die Natriumlinie, anfangs blitzend, wurde erst nach 2 Minuten constant. Ausserdem wurde sie 10—13 Minuten durch $3^1/_3$ Proc. Schienenenden, welche ohne Unterbrechung des Blasens oben in den Converter gebracht wurden, abgekühlt. Leider war es der ausserordentlich zähen Schlacke wegen mit den vorhandenen Hilfsmitteln nicht möglich beim Beginn der Endperiode, 2 Minuten vor Schluss, eine Probe zu nehmen. Ebenso mussten an Stelle einer Schöpfprobe am Schluss einige aus der Schlacke geklopfte Stahlkügelchen zur Analyse dienen. Letztere wurden aber, weil sie nicht völlig schlackenfrei waren, nur dazu benutzt, um zu constatiren, dass der Mangangehalt am Ende, nach 15 Minuten, höchstens 0,1 Proc. betragen konnte. Nach dem Blasen wurden gegen 9 Proc. geschmolzenes Spiegeleisen zugesetzt, welches eine ziemlich kräftige Reaktion hervorrief und die Schlacke flüssiger machte. Der fertige Stahl flammte beim Giessen, trieb aber beim Erstarren.

	Charge	Nach Minuten		Nach Spiegel
		5	10	
C	—	—	—	0,332
βC	—	—	0,280	—
Si	2,03	1,136	0,830	0,166
Mn	0,686	0,412	0,296	0,817

c) *Stahlwerk Osnabrück* (Februar 1878). Diese Charge wurde versuchsweise aus reinem, englischem Bessemereisen mit weniger als 0,5 Proc. Mangan geblasen. Sofort Natriumlinie. Den Eintritt der dritten Periode vermochte Verf. nicht genau zu erkennen. Die Schlacke

war durch und durch schwarz. Spiegeleisenzusatz gab schwache Reaktion.

	Charge	Nach Minuten		
		5	13	18
C	3,74	3,074	0,852	0,107
Si	2,71	{1,956 / 2,000}	1,524	1,037

d) *Bochum* (am 30. April 1878). Der Einsatz bestand zu ³/₅ aus in eigenen Hohöfen unter Zusatz spanischer und algerischer Erze erzeugtem Bessemereisen, zu ²/₅ aus Cumberlandeisen. Sofort Natriumlinie; zweite grüne Liniengruppe schon nach ¹/₂ Minute blitzend. Es unterblieb jeder kalte Zusatz, die Windspannung war sehr constant 1¹/₂ Atmosphäre. Der Process wird mit dem Verschwinden der grünen Spektrallinien als beendet angesehen. Es wurden 8 Proc. geschmolzenes Spiegeleisen zugelassen, wobei eine sehr kräftige Reaktion stattfand. Nachher wird ohne Weiteres gegossen. Das ausfliessende Metall flammt lebhaft und erstarrt in den Coquillen zu absolut dichten Blöcken. Die Schlacke wurde gegen Ende dünnflüssig. Der Verf. hebt hervor, dass die Zusammensetzung des fertigen Stahls keinen sicheren Anhalt in Bezug auf die Spiegelreaktion giebt. Die Proben wurden nämlich vorn aus dem Converter gegossen und das centnerweise vorbeifliessende Metall in der Pfanne aufgefangen, wodurch der Stahl so verunreinigt wurde, dass er beinahe Federhärte annahm. Es ist jedoch die Vermehrung des Siliciums so gross, dass sie nicht allein von den gedachten Verunreinigungen herrühren kann; es muss vielmehr, wie der Verf. meint, eine Reduktion von Kieselsäure während der Reaktion stattgefunden haben.

	Charge	Nach Minuten				Nach Spiegel
		3¹/₂	6¹/₂	9¹/₂	11¹/₄	
C	{3,96 / 3,78}	{2,97 / 2,99}	1,751	0,299	0,075	0,418
βC	3,50	0,368	0,257	0,185	0,035	—
Si	1,49	0,886	0,749	0,634	0,128	0,340
Mn	1,77	{1,020 / 1,008}	0,940	0,736	0,260	1,066

Der schnelle Verlauf vorstehender Charge erklärt sich aus einer durch die Kürze der Düsen bedingten Vermehrung der Windmenge. Im Uebrigen verlief sie mit grosser Regelmässigkeit. Der Verf. stellt dieselbe als typisch hin. Zur genauen Feststellung der bei der Spiegelreaktion stattfindenden chemischen Processe wurde in Bochum bei einer

Charge eine Probe am Ende des Processes genommen, eine Probe des Spiegeleisens aus der Rinne, sowie eine Probe des fertigen Stahls.

	Vor Spiegel	Nach Spiegel	Spiegel
C	0,046	0,256	4,31
Si	0,122 0,123	0,227 0,240	0,571
Mn	0,248	0,700 0,722	10,86

Das Gewicht der erhaltenen Blöcke betrug 7793 Kilogrm. oder rund 7800 Kilogrm. Es wurden 600 Kilogrm. Spiegeleisen eingeschmolzen. Daraus berechnen sich die absoluten Mengen der drei Substanzen in Kilogramm:

.	I Vor Spiegel	II Nach Spiegel	III Spiegel	I+III	I+III—II	Zugehöriger Sauerstoff
C	0,33	19,87	25,86	26,19	+ 6,32	+8,41
Si	8,83	18,17	3,63	12,46	— 5,71	—6,43
Mn	17,95	55,46	65,16	83,11	+27,65	+8,04
Gesammtgew.	7240	7800	600			

Aus den mitgetheilten Analysen und den der Abhandlung beigegebenen Figuren findet man sofort die Eigenthümlichkeiten des neuen Bessemerprocesses. Soweit ist der neue Process nicht allein wohl charakterisirt, sondern weit verbreitet. Verf. bezeichnet ihn als den d e u t s c h e n Bessemerprocess, weil er zuerst auf den deutschen Werken ausgebildet wurde; gegenwärtig ist er auch in Belgien, Frankreich und auch stellenweise in England in die Praxis gelangt. Ein ganz anderes Diagramm zeigt der ursprüngliche, e n g l i s c h e Bessemerprocess (siehe Abbildung in der Originalarbeit). Die Bedingungen, an welche der deutsche wie der englische Process geknüpft sind, ist, ein siliciumreiches Roheisen vorausgesetzt, lediglich die Anfangstemperatur. Beim ursprünglichen, englischen Verfahren wird das Eisen mit einer eben ausreichenden Menge Koks im Kupolofen geschmolzen, so dass erst nach 4 Minuten die Natriumlinie auftritt. Mithin muss die Entzündungstemperatur des Kohlenstoffs im Bade erheblich über 1200° liegen. Das Silicium hingegen brennt bereits bei Roheisenschmelzhitze und erhöht die Temperatur des Bades bis zur Entzündung des Kohlenstoffs. Die deutschen Werke erreichen letztere Temperatur bereits im Kupolofen durch organischen Brennstoff. Von da ab brennen Kohlenstoff und Silicium neben einander und theilen sich in das eingeblasene Sauerstoffquantum. Da aber bei erhöhter Temperatur die Affinität des Kohlenstoffs so sehr schnell wächst, nimmt er einen immer grösseren Antheil,

so dass nach 5 weiteren Minuten die Siliciumverbrennung fast ganz unterdrückt wird; der Process steht in der Eruptionsperiode. Die Temperatur der Eruptionsperiode liegt nun aber über dem Schmelzpunkt des Schmiedeeisens, was Verf. mehrfach dadurch constatirte, dass ein in das Bad getauchter dicker Eisendraht auch innerhalb der Schlackendecke sofort abschmolz. Setze man nun, sagt der Verf., die Temperatur der Eruptionsperiode auf 1600°, so würde die Entzündungstemperatur des Kohlenstoffs, also die Anfangstemperatur des deutschen Processes, bei 1400° liegen. Denn in der ersten Periode des deutschen Processes verbrennen etwa 0,8 Proc. Silicium, welche eine Temperaturerhöhung von 200° hervorrufen. Die Anfangstemperatur des englischen Processes liegt bei Roheisenschmelzhitze, also bei 1200°. Es müssen also, bevor die Entzündung des Kohlenstoffs eintreten kann, 0,8 Proc. Silicium verbrennen. Beim deutschen Processe sind also am Ende der Eruptionsperiode nur 10 Proc. Silicium verbrannt, beim englischen Process hingegen 1,8 Proc. Silicium; letztere Zahl muss, wenn auch noch das im englischen Eisen fehlende Mangan berücksichtigt wird, auf 2,0 Proc. erhöht werden. Die Eruptionsperiode erreicht ihr Ende, wenn der Kohlenstoff bis auf einen geringen, schwer verbrennlichen Rest verzehrt ist. Selbstredend wirft sich beim deutschen Verfahren die Verbrennung nunmehr auf das noch hinreichend vorhandene Silicium und Mangan und steigert die Temperatur noch um mehr als 150°. Beim englischen Verfahren kann nur bei einem über 2 Proc. hinausgehenden Siliciumgehalt des Roheisens eine *heisse* Endperiode zur Ausbildung gelangen. In dieser Theorie dient als Grundlage die Thatsache, dass die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu Sauerstoff mit der Temperatur bis zu einer bisher noch nicht erreichten Grenze wächst. In seiner früheren Abhandlung erklärte Verf. die Unterdrückung der Siliciumverbrennung in der Eruptionsperiode als die Folge der *Verminderung* der Affinität von Silicium und Sauerstoff, wobei Verf. ausser anderem die durch kalte Zusätze bewirkte Steigerung der Siliciumverbrennung in Betracht zog. Wie man einsehen wird, führen beide Erklärungen zum Ziel. Der Verf. ist jedoch von seiner früheren Auffassung nicht bloss abgegangen, weil sie verwickelter ist, sondern weil sie zu einer Consequenz führte, die durch das Experiment nicht bestätigt wurde. Um nach seiner früheren Theorie die erneuerte Siliciumverbrennung in der 3. Periode zu erklären, nahm Verf. eine bedeutende Vermehrung des Oxydgehaltes im Bade an, „weil ja eben das vorher unverbrennliche Silicium nur durch Vergrösserung der Masse des Sauerstoffs zur Oxydation gebracht werden kann“. Wäre diese Annahme richtig, so müsste auch eine blosse Abkühlung des Bades durch Schienenenden am Ende des Processes eine namhafte Verminderung des Siliciums zur Folge haben; denn es müsste wegen der so wiedergewonnenen grösseren Affinität sich das Silicium mit dem überschüssigen Sauerstoff des im Bade gelösten oxydirten Eisens vereinigen. Folgende Versuche widerlegen diese Annahme. *α*) Bei einer Charge enthielt eine am Ende des Processes gewonnene Probe,

welche, in eine kalte Coquille gegossen, momentan erstarrte, 0,509 Proc. Silicium. Darauf wurden 2,6 Proc. Schienenenden von 0,45 Proc. Siliciumgehalt zugesetzt und ohne Weiteres gegossen. Im fertigen Produkt fand Verf. 0,517 Proc. Silicium.

β) Kurz darauf wurde das Experiment wiederholt, aber 5,2 Proc. Schienen derselben Art zugesetzt. Man fand vor Zusatz 0,744 Proc. Silicium; nach Zusatz 0,709 Proc. Der erste Versuch zeigt gar keine Abnahme, der zweite eine solche von nur 0,02 Proc. Entsprechend dem bestimmt ausgeprägten, von der Anfangstemperatur und der Kohlenstoffaffinität bedingten Verlauf der Verbrennung im Converter, werden bei einer Anfangstemperatur von 1400° etwa 1,4 Proc. Silicium und wenig mehr Mangan während des Blasens entfernt. Das deutsche Bessemereisen enthält aber in der Regel 1,8—2,0 Proc. Silicium und 2—3 Proc. Mangan. Es verbleibt mithin ein erheblicher Rest von Silicium und Mangan im fertigen Produkt. Darin liegt die *schwache Seite* des deutschen Processes, nicht etwa insofern, als diese Substanzen das Bessemermetall verschlechterten, sondern weil ihre Menge bedeutenden Schwankungen unterworfen ist, insofern sie dem ungemein variablen Silicium- und Mangangehalt des Roheisens arithmetisch proportional sind. Aus denselben Gründen ist das Arbeiten direkt vom Hohofen, falls das Eisen mit der hohen Temperatur, welche es beim Abstechen besitzt, in den Converter gelangt, weit grösseren Unzuträglichkeiten unterworfen, als das Arbeiten vom Kupolofen, wobei durch sorgfältige Gattirung ein gleichmässiger Einsatz erzielt werden kann. — Der Kohlenstoffgehalt des Bessemereisens ist ohne Einfluss auf den Verlauf der Charge. Allerdings zieht ein höherer Kohlenstoffgehalt den Process in die Länge; wegen der Steilheit der Kohlenstoffcurve würde aber eine Vermehrung desselben um 1 Proc. das am Ende der Eruptionsperiode verbleibende Silicium nicht um 0,1 Proc. vermindern. Es entsteht nun die Frage, was aus dem deutschen Process wird, falls das Roheisen unter 1,4 Proc. Silicium enthält? Es ist zweifellos, dass in diesem Falle die Siliciumverbrennung in der dritten Periode nicht zur völligen Ausbildung gelangt, und dass sie ganz fortfällt, wenn das Roheisen nur 0,9 Proc. Silicium enthält. Damit ist man zu einer *dritten* Art des Bessemerprocesses gelangt, welche nicht allein in der Praxis existirt, sondern auch die besten Bessemerprodukte hervorbringt: Es ist dies der schwedische Bessemerprocess. Die vorstehende Theorie des Bessemerprocesses umfasst nicht allein die Grenzvariationen, welche als englischer, deutscher und schwedischer Process bezeichnet wurden, sondern auch alle möglichen Zwischenstufen. Bei dieser Theorie ist abgesehen worden von Mangan und zwar mit Recht, falls im Roheisen höchstens 2,5 Proc. Mangan enthalten sind. In diesem Falle werden, wie die mitgetheilten Analysen beweisen, durch den deutschen Process 1,5—1,8 Proc. Mangan eliminirt, welches ein zwar noch saures, aber doch in der Hitze der dritten Periode schmelzbares Silicat bildet. Diese flüssige Manganschlacke hat indessen keinen andern praktischen Werth,

als dass sie die Schlackenprobe ermöglicht, welche übrigens nur wenige Werke anstellen. Der calorische Effekt des Mangan ist viermal geringer als der des Siliciums, und gebraucht es viermal weniger Sauerstoff; dabei ist nicht ausser Acht zu lassen, dass bei fehlendem Mangan an dessen Stelle Eisen in die Schlacke geht, wodurch der calorische Effekt und der erforderliche Sauerstoff so gut wie nicht geändert wird. Daraus folgt, dass der Mangangehalt des deutschen Bessemereisens nicht den deutschen Process bedingt. In der That zeigt bei heissem Einschmelzen manganarmes Eisen dieselbe Siliciumcurve wie die Fig. 1 (der Originalabhandlung), andererseits geben die österreichisch-ungarischen Werke, wie vor Jahren auch die deutschen, ein Beispiel, wie manganreiches Eisen sich auch nach der Weise des englischen Processes verbläst. Wenn man die metallurgische Rolle des Mangans für hervorragender hielt, als sie ist, so hat man nach der Meinung des Verf.'s aus den günstigen Wirkungen des Mangans im fertigen Bessemermetall auch auf vortheilhafte, metallurgische Wirkungen während des Processes schliessen wollen. Der erstere Vortheil kann unabhängig vom Process und Rohmaterial durch einen Endzusatz von Spiegeleisen oder Ferromangan erreicht werden. Der deutsche Process erspart einen Theil dieser theuren Zusätze dadurch, dass er die metallurgische Thätigkeit des Mangans beschränkt und somit eine erhebliche Menge dieses Mittels im Endprodukt zurückhält. Uebrigens sei, sagt der Verf., dem Manganrest zu Liebe der deutsche Bessemerprocess durchaus nicht ausgebildet worden. Von den tiefliegenden, auf Naturgesetzen beruhenden, inneren Ursachen ist die hauptsächlichste nach der Ansicht des Verf.'s der Phosphorgehalt des deutschen Roheisens. Phosphor, selbst nicht härtend, verträgt sich nicht mit Kohlenstoffhärte, wol aber mit Siliciumhärte. Somit bedingt der Siliciumrest des deutschen Processes ein neues Bessemermetall, dessen eigenthümliche, vorzügliche Eigenschaften von den auf anderen Wegen erhaltenen Bessemerprodukten nicht erreicht werden. Der geringe calorische Effekt des Mangans wird noch bedeutend herabgesetzt durch seine Flüchtigkeit. Verf. hat die schon früher ausgesprochene Vermuthung durch direkte Versuche bestätigt gefunden, dass eine reine Verbrennung des Mangans nur in der ersten Periode stattfindet. Das Mangan hingegen, welches während der Eruptionsperiode, zum Theil auch das, welches während der Endperiode aus dem Bade verschwindet, entweicht mit dem Gasstrom als Metalldampf, wodurch eine unerhebliche Abkühlung von nicht 5° hervorgerufen wird. Verf. hat durch zahlreiche Analysen festgestellt, dass der Bessemerrauch während der Eruptionsperiode vorwiegend aus Mn_3O_4 mit wenig Fe_2O_3 und SiO_2 besteht, dass er erst ganz am Ende neben 50 Proc. Mn_3O_4 36 Proc. SiO_2 enthält. Es hat sich ferner herausgestellt, dass am Ende des Processes das Gewicht der als Rauch aufsteigenden, festen Substanzen 6—8 Kilogrm. pro Min. beträgt. Berücksichtigt man daneben die Thatsache, dass der Fuss der Bessemerflamme nicht leuchtend und durchsichtig ist, dass man gerade in der Eruptionsperiode 1 Meter tief

im Converter-Halse das Mauerwerk deutlich erkennen kann, so kommt man zu dem Schluss, dass die Metalle als solche mit dem Gasstrom abdestilliren, in der Flamme verbrennend feste, leuchtende Partikeln bilden, welche als brauner Rauch aus dem Kamin entweichen. Die Flüchtigkeit des Mangans findet sich auch bei der Darstellung von Ferromangan im Hohofen bestätigt, indem bei heissem Ofengang oft $^1/_{10}$ des Mangans in Gasform verloren geht. Bei übermässigem Mangangehalt von 3—5 Proc. im Bessemereisen treten noch andere, und zwar nachtheilige Einflüsse hervor. Dem Verf. liegen zwei gut durchanalysirte, heiss eingeschmolzene Chargen mit 3,8 und 4,8 Proc. Mangan vor. Beide zeigen genau den Charakter des deutschen Processes, nur dass in der Mitte des Processes der Siliciumabbrand nicht allein aufhört, sondern sogar eine erhebliche Vermehrung des Siliciumgehaltes stattfindet, während die Mangancurve ziemlich steil abfällt. Der Grund für diese Erscheinung liegt darin, dass der Quarz des Converterbodens reducirt wird nach der Gleichung

$$2\,SiO_2 + Mn + C = MnSiO_3 + Si + CO.$$

Der Eintritt dieser Reaktion ist bedingt durch eine relativ grosse Menge von Mangan und Kohlenstoff, sowie durch eine sehr hohe Temperatur. Sie findet also nur statt in der Eruptionsperiode, nicht in der Schlussperiode, weil dann der Kohlenstoff fehlt. Die oben bei den beiden Chargen von Bochum constatirte Siliciumzunahme nach Zusatz von Spiegeleisen, scheint wesentlich hervorgerufen durch die ausserordentlich hohe Temperatur. Abgesehen davon, dass das Roheisen sehr heiss abgestochen worden, was sich auch in dem alsbaldigen Auftreten des Manganspektrums zeigte, findet während der Charge und am Ende keinerlei kalter Zusatz statt, was bei allen andern von dem Verf. untersuchten Chargen geschah. Es sei auch möglich, dass sich zufällig mangan- und kohlenstoffreichere Schichten im Bade gebildet haben, welche auf das Mauerwerk energisch einwirkten. Obgleich sich noch manche Bemerkung und Schlussfolgerung an die durch vorstehende Gleichung ausgedrückte Reaktion knüpft, ist für uns jetzt so viel klar, dass sie einmal kältend wirkt und zweitens die Zerstörung des Mauerwerks beschleunigt. Als Endergebniss der sich auf die metallurgische Rolle des Mangans beziehenden, vorläufigen Mittheilungen dürfte so viel feststehen, dass dieses Mittel für den Gang des deutschen Processes, falls seine Menge 2,5 Proc. überschreitet, entschieden unvortheilhaft wirkt, weshalb auch alle gut geleiteten deutschen Bessemerwerke bestrebt sind, den Mangangehalt unter 2 Proc. herabzudrücken. Ein mässiger Gehalt fällt für den Verlauf des Processes wenig ins Gewicht. Neben der Theorie des deutschen Bessemerprocesses fordert auch die wissenschaftliche Bestimmung des Endpunkts eine schwierige Untersuchung. Der englische und schwedische Process sind an ihrem natürlichen Ende, wenn Kohlenstoff, Mangan und Silicium verschwunden sind, worauf sich das Bad sofort mit oxydirtem Eisen sättigt. Beim deutschen Process bricht der spektroskopische Index die Silicium- und

Manganverbrennung der dritten Periode mitten ab. Dessenungeachtet ist der so bezeichnete Zeitpunkt der natürliche Endpunkt des Processes. Der aus dem Converter entweichende Gasstrom wird beim Verschwinden der Spektrallinien undurchsichtig, es tritt also eine Verbrennung des Metalldampfes bereits im Converter ein oder mit anderen Worten: es geht Sauerstoff unverzehrt durch das Bad. Die dadurch auftauchenden Fragen gedenkt der Verf. dadurch zu lösen, dass er die Convertergase im unverbrannten, resp. dissociirten Zustande auffängt. —

W. Hupfeld[1]) hebt hervor, dass entgegen der Ansicht Fr. C. G. Müller's[2]) das Zurückbleiben von Mangan und etwas Silicium im fertigen Bessemerstahl auf dessen absolute Festigkeit und Zähigkeit einen sehr günstigen Einfluss habe, auf den Werken zu Prevali, Neuberg, Heft und Turrach nicht bestätigt worden ist. Zu Prevali, wo man Roheisen mit nur höchstens 0,02 Proc. Phosphor direkt auf Stahl, also ohne Rückkohlung, verarbeitet, ist jede Beimengung von mehr als 0,4—0,6 Proc. Silicium schädlich, indem dadurch die Schweissbarkeit beeinträchtigt und Sprödigkeit erzeugt wird. Bessemerstahl mit 0,45—0,5 Proc. Silicium ist nur noch schwer, über 0,5 Proc. in der Regel gar nicht mehr schweissbar. Bei mehr als 1 Proc. Silicium schmelzen zuweilen im Schweissofen aus Blöcken ganze Partien heraus und bei 1,5—2 Proc. zerfällt das Bessemereisen beim Schmieden und zeigt sich bei 0,5—1,5 Proc. sehr blasig. In Betreff der Sprödigkeit sprangen Schienen aus weichstem Metall mit 0,12—0,15 Proc. Kohlenstoff beim Kaltrichten, sobald sie 1 Proc. Silicium enthielten, und schon 0,75 Proc. davon machten sie im Verhalten beim Walzen den härtesten Stahlnummern gleich. Es vermag Silicium den Kohlenstoff in seiner härtenden Eigenschaft nur im geringen Grade zu ersetzen. Dabei hält das Silicium bei Verarbeitung manganreicher Roheisensorten das Mangan auffallend fest, und wie in der Quelle mitgetheilte Analysen zeigen, trifft die allgemeine Annahme von einer fast vollkommenen Oxydation des Siliciums vor Eliminirung von Mangan und Kohlenstoff nicht allgemein zu. Bei Roheisen mit viel Silicium und Mangan bleibt ein verhältnissmässig hoher Procentsatz von Silicium hartnäckig im Metall zurück und wird erst im letzten Stadium der Entkohlung entfernt, indem wahrscheinlich die schnelle Abscheidung des Siliciums durch fortdauernde Aufnahme von neuem Material aus dem kieselsäurereichen Converterfutter vereitelt wird. Um dieses zu vermeiden, wird man ein möglichst basisches Futter wählen müssen, dessen Einbrennen aber bei den jetzigen Converterconstruktionen Schwierigkeiten macht, oder besser bei siliciumreichem Roheisen von der Anwendung des direkten Processes ohne Rückkohlung Abstand nehmen und nach gänzlicher Entkohlung Spiegeleisen zuzusetzen. Das Bessemern ohne Rückkohlen wird bei einem

1) W. Hupfeld, Zeitschrift des berg- und hüttenm. Vereins für Steiermark und Kärnten 1878 Nr. 17 und 18; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 37 p. 329.

2) Jahresbericht 1878 p. 129.

Siliciumgehalt von 2—2,5 Proc. noch auszuführen sein. Roheisen mit mehr als 3 Proc. Silicium ist feinkörnig, matt, erdig, anstatt der Graphitausscheidung im darauf fallenden Lichte voller kleiner, glimmerähnlicher Plättchen mit Stich ins Gelbliche, spröde wie Spiegeleisen und durch leichte Hammerschläge zu zertheilen. Solches siliciumreiches Roheisen, z. B. mit 5,58 Proc. Silicium zeigte beim Bessemern ganz eigenthümliche Erscheinungen, namentlich reiche Nasenbildung, also stark verlegte Feren; 2—3 Proc. Silicium genügen, um den Chargengang so hitzig zu machen, dass man 10—12 Proc. kalte Abfälle einsetzen kann. Hochsiliciumhaltiges Eisen kostet jedenfalls mehr Brennstoff bei sehr heissem Winde und der Abbrand im Converter steigt, ohne die Mehrkosten durch bessere Qualität zu compensiren. In Kärnthen verwendet man am zweckmässigsten lichtgraues oder halbirtes Roheisen mit 1,6 bis 2 Proc. Silicium und kann dabei 6—7 Proc. Abfälle zusetzen. Die Schmiedeprobe mit während des Processes genommenen Gussproben unter einem kleinen Dampfhammer, Härten und Brechen des Stabes und Vergleichen der Härte mit einer Normalhärtescala ist sicherer als die ziemlich oft täuschende Schlackenprobe. Sobald in Kärnthen das Roheisen nach obigen Kennzeichen des Bruchansehens einen höheren Siliciumgehalt ergiebt, so verzichtet man auf den direkten Process ohne Rückkohlung, bläst den Stahl weich und setzt kaltes Spiegeleisen zu (gewöhnlich 75—100 Kilogrm., selten bis 200 Kilogrm.). Was die Verwendung des Bessemerproduktes nach seinem Siliciumgehalt betrifft, so kann derselbe für Artikel, welche nach dem Auswalzen eine weitere Formgebung nicht erleiden, höher sein, als bei Halbmaterial für feinere Artikel. So schaden z. B. 0,6 Proc. Silicium für Schienen, Rundwellen, Träger, Winkel u. dgl. nichts; bei Kesselblechen können jedoch nur noch 0,1—0,25 Proc. ohne Beeinträchtigung der Qualität passiren. —

Friedrich C. G. Müller[1] (in Osnabrück) führte eine Untersuchung aus über die in Eisen und Stahl eingeschlossenen Gase. Seine Arbeiten über den Bessemerprocess[2]) führten zu einer Untersuchung der im Gussstahl eingeschlossenen Gase, da kein Experiment vorlag, welches über die Natur derselben Aufschluss gab, und alle seither in dieser Hinsicht aufgestellten Hypothesen mit des Verf.'s Beobachtungen nicht in Einklang gebracht werden konnten. Mit Hilfe der folgenden Vorrichtung gelang es dem Verf., der Gase habhaft zu werden. Mittelst einer runden Coquille liess er Ingots von 50 Millim. Durchmesser und 200 Millim. Länge giessen, wobei eventuell ein allzu starkes Treiben durch aufgeschütteten Sand und Zudecken mit einer Eisenplatte verhindert wurde. Diese Ingots, welche in Wasser abgekühlt und noch warm mit Wachs bestrichen wurden, befestigte man in der Spindel einer starken Bohrmaschine. Auf dem Tisch der Bohrmaschine war auf einer starken Gusseisenplatte innerhalb eines Bassins von Eisenblech ein

1) Friedrich C. G. Müller, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 83.

2) Jahresbericht 1878 p. 128; 1879 p. 121.

Bohrer von 42 Millim. mit der Spitze nach aufwärts befestigt. Das Bassin wurde mit Wasser gefüllt, so dass die Bohrerspitze 1 Centim. tief unter das Niveau kommt. Wurde nun die Maschine in Gang gesetzt, so bohrte der feststehende Bohrer von unten in den rotirenden Ingot eine cylindrische Höhlung von 150 Cubikcentim., in welcher sich die Gase aus den angebohrten Blasen ansammeln. Nach Beendigung des Bohrens wurde der Hohlcylinder vorsichtig vom Bohrer gehoben und das Gas in eine kleine Flasche umgefüllt, welche mit einem Kautschukpfropfen gut verschlossen, mit der Mündung nach unten, ins Laboratorium getragen wurde. Die Analysen wurden nach der Bunsen'schen Methode ausgeführt. Bisher hat der Verf. zwölf Gasproben aus dem verschiedensten Material, von verschiedenen Werken stammend, auf solche Weise erbohrt und untersucht. In einer späteren Abhandlung wird das ganze Versuchsmaterial ausführlich veröffentlicht werden. Zur Orientirung dürften heute folgende Analysen genügen. a) Bessemerstahl vor Spiegelzusatz; b) Bessemerstahl derselben Charge nach Spiegelzusatz; c) Martinstahl; d) Roheisen vom Kupolofen

	a	b	c	d
H	88,8	77,0	67,8	83,3
N	10,5	22,9	30,8	14,2
CO	0,7	—	2,2	2,5
Gasmenge in Proc. des Metallvolums	60 Proc.	45 Proc.	25 Proc.	35 Proc.

Die erbohrte Gasmenge ist über Erwarten gross. Durch Bestimmung des Gewichts des fortgebohrten Metalls und Ausmessung der Bohrung liess sich feststellen, dass der Gasdruck in den Poren im Mittel 8 Atmosphären betrug. Auffallender Weise zeigten die Roheisenproben dichten Bruch. Aus einem durchaus homogenen Holway I wurden nicht mehr als 3,5 Proc. Gas gebohrt mit 52 Proc. Wasserstoff, 4 Proc. Kohlensäure und 44 Proc. Stickstoff. Als der erste Versuch zeigte, dass das erhaltene Gas fast reines Wasserstoffgas war, erschien dies fast unglaublich, und klammerte sich Verf. an die Möglichkeit, dass die heissen Bohrspäne vielleicht Wasser zersetzt haben könnte. Deshalb bohrte er die nächste Probe unter Rüböl, indessen mit dem nämlichen Erfolge. Im harten wie im weichen Bessemermetall, mag es langsam steigen oder schäumen, zeigte das Resultat nur geringe Schwankungen; der niedrigste Werth war der von b, der höchste 90,3 Proc. Wasserstoff. Verf. hegt die Ueberzeugung, dass weitere Versuche in Bezug auf die Qualität des Gases nichts Neues bringen werden; ihm ist nur noch die Quantität der Gase und zwar beim Roheisen direkt vom Hohofen von Interesse. Die ausführliche Discussion seiner Versuche behält sich der Verf. selbst vor. Vor der Hand sollen obige Zahlen, durch welche alle bisherigen Theorien über die Gasausscheidungen zu Falle gebracht werden, wie der Verf. sagt, zur Warnung dienen. Bisher glaubte man, das Gas könne nichts anderes sein als Kohlenoxyd. Unter dieser Voraussetzung ist die Gasfrage nicht allein literarisch behandelt, sondern auch die Praxis mit Vorschlägen zur Erzielung dichter Stahlgüsse irregeleitet worden.

Speciell habe die in jüngster Zeit von Frankreich importirte Gleichung $Si + 2 CO = 2 C + SiO_2$ der metallurgischen Phantasie ein fruchtbares Gebiet eröffnet [1]. —

Ad. Tamm [2]) stellte Untersuchungen an über Zusammensetzung der Bessemergase. Auf dem schwedischen Bessemerwerke Sandviken wurden während 5 Operationen 8 Gasproben entnommen. Der betreffende Converter besass, neu ausgekleidet, einen Bodendurchmesser von 1,336 Meter und bei $623^1/_2$ Millim. über demselben eine Weite von 1,766 Meter. Das Eisenbad von 3200 Kilogrm. Roheisen kann also höchstens 300 Millim. hoch gewesen sein. Man benutzte 90 Formöffnungen von 16 Millim. ursprünglicher Weite; auf 1 Kilogrm. Roheisen kam mithin ungefähr ein Formenquerschnitt von 6,4 Quadratmillim. Die Operationen dauerten nur 6 Minuten. Die Gasentnahme erfolgte durch ein Eisenrohr mit ca. 45 Millim. lichter Weite; das eine mit feuerfestem Thon verschlossene Ende steckte man in die Convertermündung und brachte dann bei jeder Probe in das andere Ende einen mit einem Glasrohr versehenen Holzpfropf. Das Glasrohr mündete in 2 gewöhnliche Gasaufnahmeröhren. In Folge der heftigen Operationen ward das im Converter befindliche Rohrende bald durch Eisen- und Schlackenmassen verstopft, so dass man während derselben Operationen höchstens 2 Proben nehmen konnte. Man steckte das Rohr deshalb erst ca. 1 Min. vor der Zeit in den Ofen, zu welcher die Probe genommen werden sollte. In den Sammelröhren setzten sich keine festen Stoffe ab, wie dies früher zu Vestanfors der Fall gewesen. Die Gasanalysen erfolgten nach Bunsen's Methode. Die entnommenen Gasproben waren folgende: 1) Während der Operation 1519 wurden 2 Proben genommen. Die Operation dauerte 6 Min. mit ca. 540 Millim. Quecksilber-Gebläsedruck; die Kochflamme erschien nach $1^1/_2$ Min.; 2897 Kilogrm. Roh- und 34 Kilogrm. Spiegeleisen gaben 2793 Kilogrm. Bessemereisen mit 0,25 Proc. C von dem Spiegeleisenzusatz. Probe *a* ward $1^3/_4$—$2^3/_4$ Min. nach Operationsbeginn entnommen und Probe *b* in der Zeit von 5—$5^3/_4$ Min. nach demselben. 2) Operation 1521 lieferte ebenfalls 2 Proben. Sie währte $7^1/_4$ Min. mit dem vorigen Winddruck; Kochflamme erschien nach $1^1/_2$ Min., 3498 Kilogrm. Roh- und 34 Kilogrm. Spiegeleisen ergaben 3295 Kilogrm. Produkt mit 0,06 Proc. C von dem Spiegelzusatz. Probe *a* ward 2 bis 3 Min. und Probe *b* $3^1/_4$—$4^1/_4$ Min. nach Operationsbeginn genommen. 3) Operation 1522 dauerte 6 Min. und gab 1 Probe, 3—4 Min. nach deren Beginn. 4) Operation 1523 lieferte 1 Probe. Sie währte $6^1/_2$ Min., kochte nach 2 Min., Eisen hielt 0,06 Proc. C, Probenahme $5^1/_4$—6 Min. nach Beginn. 5) Operation 1524 gab 2 Proben, dauerte $5^1/_2$ Min. mit 740 Millim. Quecksilberdruck; Probenahme *a* $2^3/_4$—$3^3/_4$ Min. und *b*

1) Wie der Fachmann weiss, hat hier der Verf. die Veröffentlichungen von Gautier (Jahresbericht 1877 p. 93; 1878 p. 165) im Sinne. D. Red.

2) Ad. Tamm, Jern-Kont. Annal. 1878 p. 444; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 30 p. 266.

$4^1/_4$—$5^1/_4$ Min. nach Beginn; Kohlenstoff = 0,06 Proc. Alle Proben wurden nach Erscheinen der für das Kochen charakteristischen Kohlenoxydflamme genommen; sie zeigen deshalb alle einen Kohlenoxydgehalt neben Kohlensäure. Während der Operation nimmt die Kohlensäure ab und das Oxyd zu; ganz am Ende, wenn das Eisen kohlenstoffarm wird, nimmt auch die Oxydbildung ab, wie Probe 2 von Nr. 1524 zeigt. Der kleine Sauerstoffgehalt dreier Proben stammt wahrscheinlich daher, dass die Luft aus dem Entnahmerohr in der kurzen Zeit von $^3/_4$—1 Min. nicht ganz verdrängt war. Bei Beginn und in der Mitte des Kochens zeigen die Gase einen grösseren Totalgehalt von O als den entsprechenden, um mit dem H und N Wasser und Luft zu bilden. Das Eisenoxydul der Schlacke muss zur Oxydation des C mehr O abgegeben haben, als das Gebläse gleichzeitig einführte. Erst in dem letzten Operationsviertel nahm die Schlacke mehr O auf, als sie abgab. Dies scheint seinen Grund in dem geringen Mangangehalt des verarbeiteten Roheisens zu haben. Aus nachstehender Zusammenstellung ergiebt sich die Zusammensetzung der untersuchten Gase:

Nummer der Proben	Operationsdauer. Minuten	Zeit nach dem Operationsbeginn. Minuten	In 100 Gasvolumeinheiten sind:					In 100 Gasgewichtseinheiten sind:					Von 100 Gewichtseinheiten eingeblasener Luft					Kohlenstoffgehalt des Produktes vor dem Manganzusatz
			Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Stickstoff	war O in Form von Luft und Wasser eingeführt	wiedergefunden in den abweichenden Gasen C	wiedergefunden in den abweichenden Gasen O	hatte die Schlacke O aufgenommen	hatte die Schlacke O abgegeben	
1519 *a*	6	$1^3/_4$—$2^3/_4$	0,00	7,26	24,49	1,16	67,09	0,00	11,04	23,70	0,08	65,18	23,95	15,52	25,42	—	1,47	0,25
„ *b*	6	5 —$5^3/_4$	0,35	4,16	25,88	1,26	68,35	0,39	6,44	25,49	0,09	67,59	24,01	14,41	22,32	1,69	—	0,25
1521 *a*	$7^1/_4$	2 — 3	0,00	6,51	26,98	1,00	65,51	0,00	9,93	26,18	0,07	63,82	23,87	16,76	26,70	—	2,83	0,06
„ *b*	$7^1/_4$	$3^1/_4$—$4^1/_4$	0,00	4,97	28,19	1,36	65,48	0,00	7,67	27,68	0,09	64,56	24,04	16,60	25,45	—	1,41	0,06
1522	6	3 — 4	0,00	5,57	27,27	0,73	66,41	0,00	8,52	26,55	0,05	64,88	23,67	16,22	25,30	—	1,63	—
1523	$6^1/_2$	$5^1/_4$—6	0,00	3,22	26,83	0,95	69,00	0,00	5,00	26,50	0,07	68,43	23,82	14,28	21,08	2,74	—	0,06
1524 *a*	$5^1/_2$	$2^3/_4$—$3^3/_4$	0,12	4,87	28,94	1,68	64,39	0,14	7,54	28,51	0,12	63,69	24,35	17,21	26,43	—	2,08	0,06
„ *b*	$5^1/_2$	$4^1/_4$—$5^1/_4$	0,18	3,62	23,27	0,72	72,21	0,20	5,59	22,88	0,05	71,28	23,62	12,21	20,13	3,49	—	0,06

E. Mannesmann[1]) (in Remscheid) legt in einer den Gegenstand fast erschöpfend behandelnden Abhandlung die Ergebnisse von zahlreichen, mit Scharfsinn ausgeführten Versuchen über die noch vielfach dunklen Vorgänge bei der Erzeugung von Cementstahl[2]) nieder und zieht aus denselben im Wesentlichen folgende Schlüsse: *a*) Die Molekularwanderung des Kohlenstoffs im cementirenden Eisen, welches einen zwischen festem und flüssigem liegenden Aggregatzustand hat, ist unzweifelhaft bewiesen. Gaskohlung wirkt nur bis auf bestimmte Tiefe, und es tritt bei dem üblichen Cementirverfahren die vereinigte Wirkung etwaiger Herdgase und sämmtlicher Destillationsprodukte der Holzkohle gegen die Wirkung der Molekularwanderung völlig zurück, welche dem Eisen bis auf grössere Tiefen jeden beliebigen Kohlenstoffgehalt vom weichsten Stahl bis zum dunkelsten Graueisen ertheilt. *b*) Die Cementation dringt in einer Schicht von fast sich gleichbleibendem Kohlenstoffgehalte schneller oder langsamer, je nach der Annäherung des erzeugten Carburetes an den Schmelzpunkt und je nach dem Verhältniss der Aufnahme- und Abgabefähigkeit vor, nachdem Uebergänge mit allmälig niedriger werdendem Kohlenstoffgehalte vor ihr herlaufen, deren Breite abnimmt mit dem Steigen der Temperatur, bis sie bei den Erzeugungspunkten des Weiss- und dunkeln Graueisens gleich Null wird. *c*) Der Kohlenstoffgehalt der gleichmässigen Cementschicht nimmt mit steigenden Temperaturen ausserordentlich schnell zu, während er bei gleichbleibenden Temperaturen ganz bestimmten, durch längere Dauer der Erhitzung nicht mehr zu überschreitenden Sättigungsgraden entspricht. Dadurch, dass man den Kohlenstoff so schwer auflöslich macht oder ihm so wenig Berührungspunkte mit dem Eisen giebt, dass das Ausgleichbestreben grösser ist als die Fähigkeit, den dem Sättigungsgrade entsprechenden Kohlenstoff von Aussen wieder aufzunehmen, — kann man den Kohlenstoffgehalt der vordringenden Cementschicht unter den Sättigungsgrad herabdrücken. Es lässt sich deshalb auf die Weise bei Temperaturen, wo sonst Roheisen entsteht, noch beliebig harter Stahl darstellen bei passender Abkürzung des Processes. Durch Verstärkung der Korngrösse oder Vermischen mit alter Holzkohle, bezw. Anwendung von Graphit, lässt sich die Wirkung des festen Kohlenstoffs nur in geringem Maasse abschwächen, während dies weit mehr der Fall ist durch Verdünnung kohlender Gase mit indifferenten. *d*) Dem erzeugten Stahl lässt sich durch passende Leitung des Processes dieselbe Dichte geben, wie das verwendete Eisen hat, während er sich andererseits noch viel grösser und krystallinischer als gewöhnlich herstellen lässt, so dass bei dunkelm Graueisen die Volumvergrösserung durch Cementation bis auf 22 Proc. getrieben worden ist. *e*) Blasen entstehen durch Einwirkung des ins Innere wandernden Kohlenstoffs auf ein-

1) E. Mannesmann, Verhandl. des Ver. zur Beförderung des Gewerbfleisses 1879 p. 31 (im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 10 p. 84).

2) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 77; 1861 p. 60; 1863 p. 100; 1864 p. 90; 1865 p. 102; 1870 p. 70.

geschlossene Schlackentheile da, wo der Zusammenhang der Längsfasern ganz oder theilweise gelockert ist. —

Alex. L. Holley[1]) bespricht den Phosphorstahl. Dieser Stahl, welcher einen grösseren Gehalt an Phosphor als an Kohlenstoff besitzt, wird seit mehreren Jahren in Terrenoire zur Schienenfabrikation verwendet; die daraus hergestellten Schienen sind auf verschiedenen Hauptbahnen Frankreichs in Verwendung und haben sich, im Vergleich zu Bessemerschienen, erfolgreich bewährt. Auf Grund dieser Erfahrung hat diese Art der Schienenfabrikation jetzt auch in Grossbritannien Eingang gefunden, besonders für die Zwecke, alte Eisenschienen dadurch nutzbar zu machen. Die phosphorhaltigen Stahlsorten eignen sich vortrefflich für solche Anwendungen, bei denen grosse Widerstandsfähigkeit gegen ruhende Belastung Haupterforderniss ist, dagegen sind dieselben gegen die Einwirkung von Stoss ebensowenig zuverlässig, wie kohlenstoffreicher Stahl. Ein grosser Procentsatz der zu Terrenoire angefertigten phosphorhaltigen Schienen entsprach nicht den von den Eisenbahnverwaltungen vorgeschriebenen Festigkeitsproben und wurde deshalb von der Annahme ausgeschlossen, während die übernommenen Schienen nach ihrem Verlegen auf gutem Bahnkörper sich gut bewähren. Die probirten phosphorhaltigen Schienen entsprechen den Ansprüchen der Eisenbahn-Verwaltung reichlich; dieselben sind in Terrenoire angefertigt und enthielten

C . . .	0,15—0,20
Mn . . .	0,25—0,35
P . . .	0,27—0,32

Eine Erhöhung des Mangangehaltes auf 1 Proc. und mehr vergrössert die Steifigkeit der Schienen. Auf der anderen Seite wird die elastische Grenze durch einen höhern Mangangehalt nicht wesentlich erhöht. Der Verf. hat eigene Versuche über Herstellung von Phosphorstahl und das Verwalzen desselben auf dem Norway-Eisenwerke bei Boston und dem Walzwerke bei Troy angestellt und berichtet, dass nach seiner Erfahrung es keine Schwierigkeit habe, die Zusammensetzung des Stahls herzustellen, dagegen um so grössere, aus dem Stahl Ingots-Stäbe oder Schienen zu walzen, welche frei von Rissen sind. Es erklärt sich hierdurch der grosse Ausschuss in Terrenoire. Verf. ist der Ansicht, dass der in der Walzhitze zu Rissen sehr geneigte Phosphorstahl bei seinem Verwalzen einer besonders sorgfältigen Behandlung bedürfe. —

S. Kern[2]) (in St. Petersburg) schildert die Herstellung von Chrom-Tiegelstahl. Das in der Regel angewendete Verfahren, Flussstahl in Tiegeln herzustellen, leidet an dem Uebelstande, dass das Produkt, in Folge der grossen Verschiedenheiten im Kohlenstoffgehalt des dabei zur Verwendung kommenden Puddelstahles, sehr unzuverlässig

1) Alex. L. Holley, Engin. and Min. Journ. New-York 1878 Sept. 28; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 11 p. 92.

2) S. Kern, Iron 1877 X p. 586; Dingl. Journ. 230 p. 505.

ist. Ferner liefert das als Zusatz benutzte Ferromangan gewöhnlich die Qualität des Stahles schädigende Mengen von Phosphor und Schwefel. Der Verf. schlägt auf Grund der von ihm angestellten Versuche folgendes Verfahren vor, um einen möglichst hohen Grad von Regelmässigkeit in Bezug auf die Qualität des Fabrikates zu erzielen. Anstatt des Puddelstahles (Schweissstahl) verwende man Bessemer- oder Siemens-Martin-Stahl (Flussstahl), welcher ausser der Eigenschaft grösserer Zuverlässigkeit auch billiger als ersterer ist. Das Ferromangan ersetze man durch Chromeisenstein und gebrannten Kalk. Ist die Zusammensetzung der zur Verwendung kommenden Rohmaterialien bekannt, so lassen sich nach den Erfahrungen des Verf.'s genaue Vorschriften zur Herstellung jeder beliebigen Stahlsorte in Bezug auf die Mischungsverhältnisse herstellen. Nachstehende Procentzusammenstellungen geben hiervon einige Beispiele.

1) und 2) Gewalzte Stäbe aus Bessemerstahl.

Gebundener Kohlenstoff . .	0,100	bezieh.	0,250
Silicium	0,006	„	0,010
Mangan	0,020	„	0,030
Schwefel	Spuren	„	0,005
Phosphor	0,010	„	Spuren
Kupfer	0		0

3) und 4) Gewalzte Stäbe aus Siemens-Martin-Stahl.

Gebundener Kohlenstoff . .	0,400	bezieh.	0,600
Silicium	0,020	„	0,020
Mangan	0,030	„	0,130
Schwefel	0,010	„	0
Phosphor	Spuren	„	0,001
Kupfer	Spuren	„	0

	Schmiedeeisen	Gefeintes Gusseisen
Gebundener Kohlenstoff .	0,12	4,25
Graphit	Spuren	0,10
Silicium	0,02	0,03
Mangan	Spuren	0,01
Schwefel	0	0
Phosphor	0	0

Chromeisenstein		Gebrannter Kalk	
Chromoxyd . . .	65,51	Calciumoxyd . .	90,750
Eisenoxydul . .	31,65	Kieselsäure . .	1,500
Schwefel	0	Eisenoxyd . .	2,750
Fremde Substanzen	2,60	Schwefel . . .	0,010
Kupfer	0	Phosphor . . .	0,005

Der Chromeisenstein und der gebrannte Kalkstein werden gestampft, die übrigen Rohmaterialien in 25 Millim. grossen Würfeln verwendet. Als Mischungsverhältnisse zur Darstellung des Flussstahles aus obigen Materialien werden nun folgende angegeben.

	Kilo		Kilo
Bessemerstahl Nr. 1 . . .	24,00	bezieh.	10,00
„ Nr. 2 . . .	5,00	„	22,00
Schmiedeeisen	5,00	„	2,00
Chromeisenstein	0,75	„	0,65
Kalkstein	0,25	„	0,35

Der hieraus entstehende Stahl enthält 0,20 bis 0,25, bezieh. 0,45 bis 0,55 Proc. Kohlenstoff.

	Kilo		Kilo
Martinstahl Nr. 3	20,50	bezieh.	2,00
„ Nr. 4	4,50	„	19,00
Gefeintes Gusseisen	8,75	„	12,00
Chromeisenstein	0,75	„	1,25
Kalkstein	0,50	„	0,75

Der hieraus entstehende Stahl enthält 0,80 bis 0,90, bezieh. 1,0 bis 1,3 Proc. Kohlenstoff. Der Stahl wird in vorher erhitzten Tiegeln aus feuerfestem Thon geschmolzen. Auf den Boden derselben schüttet man zunächst die Mischung aus Chromeisenstein und gebranntem Kalk und legt auf diese die geschnittenen Stäbe der übrigen zur Verwendung kommenden Materialien. — Die im vorigen Jahresbericht [1]) bereits erwähnte Arbeit Boussingault's über die Herstellung, die Constitution und Eigenschaften des Chromstahls [2]) ist nur *in extenso* erschienen; besonders eingehend verbreitet sich der Verf. über das Ferrochrom. —

S. Kern [3]) verbreitet sich über den Phosphor- und Mangangehalt von Stahl. Bei seinen Versuchen fand er die Stahlmasse von der Achse eines Triebrades, welches nach nur monatlichem Gebrauch zerbrochen war, aus Manganstahl bestehend, der auf 1,5 Proc. Mangan 0,27 Proc. Phosphor enthielt. Er schliesst daraus, dass die von den Metallurgen vielfach angenommene Paralysirung der nachtheiligen Wirkungen des Phosphors auf die Eigenschaften des Stahls durch Mangan bezweifelt werden müsse. Zwei Stäbe desselben Metalles in der Weissglühhitze zusammengeschweisst, theilten sich wieder bei erneuter Erhitzung an der Schweissstelle. Es soll nach Kern der Stahl höchstens 0,3—0,4 Proc. Mangan enthalten. Ein Gehalt von 1,5—2 Proc. Mangan führe regelmässig zu ordinärem Stahl, der eine nur sehr beschränkte Verwendung finden könne. — Ueber die Vertheilung des Kohlenstoffs und Mangans in Tiegel-Gussstahlplatten führte S. Kern [4]) eine Anzahl von Versuchen aus, welche zeigen, dass der Gehalt an C und Mn an verschiedenen Stellen einer und derselben Tiegel-Gussstahlplatte bedeutend variirt. Die der Untersuchung unterworfene Platte war 4 Fuss × 4 Fuss und $^1/_4$ Fuss stark; dieselbe war für diesen Zweck in Streifen geschnitten, wie nachstehende Figur zeigt:

---

1) Jahresbericht 1878 p. 169.

2) Boussingault, Bullet. de la soc. d'encouragement 1879 Mai p. 260—272; Juin p. 296.

3) S. Kern, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1008 p. 118; Industrie-Blätter 1879 Nr. 23 p. 202; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 29 p. 259.

4) S. Kern, Engin. and Min. Journ. New-York 18. Jan. 1879; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 28 p. 250.

0,24 C 0,14 Mn	0,25 C 0,11 Mn	0,26 C 0,11 Mn	0,26 C 6,10 Mn
0,26 C 0,14 Mn	0,26 C 0,13 Mn	0,27 C 0,12 Mn	0,23 C 0,10 Mn
0,25 C 0,14 Mn	0,24 C 0,15 Mn	0.22 C 0,13 Mn	0,26 C 0,12 Mn
0,25 C 0,12 Mn	0,26 C 0,14 Mn	0,28 C 0,14 Mn	0,26 C 0,10 Mn
0,29 C 0,13 Mn	0,28 C 0,12 Mn	0.29 C 0,10 Mn	0,28 C 0,14 Mn

In Bessemer-Stahlplatten wurden nicht so grosse Unterschiede in dem Procentgehalt an C und Mn gefunden, unzweifelhaft wegen der grossen Gleichmässigkeit dieses Metalls. — Hinsichtlich der Priorität der Erfindung des Siemens-Martin-Processes[1]) ist zwischen den beiden Martin und William Siemens ein Streit entbrannt. Während die beiden Martin die Priorität für sich allein beanspruchen, sucht Siemens den Nachweis zu liefern, dass Er der Erfinder sei. Kupelwieser[2]) spricht sich in dem mit Erbitterung geführten Kampfe für Siemens aus. —

Ueber eine dritte Form von Kohlenstoff im Stahl bringt H. G. Debrunner[3]) (Chemiker der *Black Diamond Steel Works* in Pittsburg, Pennsylvanien) folgende Notiz. Wenn Flussstahl (Tiegel- oder Bessemerstahl) in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht gelöst wird, so entsteht in der Flüssigkeit ein brauner flockiger Niederschlag, welcher beim Erhitzen verschwindet. Wenn dagegen Graphit oder ungebundener Kohlenstoff vorhanden ist, so bleiben die Flocken ungelöst, selbst nach mehrstündigem Erwärmen im Wasserbad, und werden weder durch Alkohol, noch durch Alkalien angegriffen. Bei der Behandlung von Schweissstahl (Puddelstahl, Blasen- oder Cementstahl) mit Salpetersäure in obiger Weise bildet sich in der grünlichen Lösung auf dem Boden des Gefässes ein sammtartiges schwarzes Pulver, welches wol äusserlich dem Graphit gleicht, sich aber durch Erhitzen vollständig löst. Diese Erscheinungen veranlassten den Verf. zu fortgesetzten Untersuchungen in dieser Richtung; die Resultate berechtigten zu der Annahme, dass der Kohlenstoff nicht nur in den uns bisher geläufigen beiden Formen mit Eisen in Verbindung tritt, d. h. nicht nur als chemisch gebundener Kohlenstoff oder als Graphit, sondern dass derselbe noch eine andere dritte Form annehmen kann, welche Debrunner halbgebundenen

1) Vergl. Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 40 p. 338.
2) Zeitschrift des berg- und hüttenm. Vereins für Steiermark und Kärnten 1878 p. 406.
3) H. G. Debrunner, Iron XII p. 775; Dingl. Journ. 231 p. 475.

Kohlenstoff nennt. Jedenfalls gäbe, nach der Meinung des Verf.'s, das abweichende Verhalten des Kohlenstoffes beim Auflösen ein Mittel in die Hand, auf verschiedene Art erzeugte Eisen- und Stahlsorten zuverlässig von einander zu unterscheiden. Warm erblasenes Koksroheisen enthält den meisten Kohlenstoff als Graphit, den Rest chemisch gebunden. Warm erblasenes Holzkohleneisen dagegen enthält Graphit, chemisch gebundenen und halb gebundenen Kohlenstoff, und zwar beträgt der Gehalt an beiden letzteren zusammen etwa denjenigen an Graphit allein, und der chemisch gebundene überwiegt den halbgebundenen Kohlenstoff. Bei kalt erblasenem Holzkohlenroheisen herrscht der halbgebundene Kohlenstoff vor und dieser zusammen mit dem chemisch gebundenen Kohlenstoff übersteigt den Gehalt an Graphit. Da nebenher die Menge des vorhandenen Siliciums ein Kriterium für warm oder kalt erblasenes Roheisen ist, so giebt die Anwesenheit oder Abwesenheit von halbgebundenem Kohlenstoff den Maassstab zur Beurtheilung, ob ein Roheisen mit Koks oder bei Holzkohlen erblasen ist. Bessemer-, Tiegel- und im offenen Herd erzeugter Stahl enthält chemisch gebundenen Kohlenstoff, zuweilen auch Spuren von Graphit, aber nie halbgebundenen Kohlenstoff. Blasenstahl, Puddelstahl und gepuddeltes Eisen dagegen sind charakterisirt durch die Anwesenheit von halbgebundenem Kohlenstoff. Durch Aushämmern dünner Stäbe oder Platten wird ein Theil, aber nie die ganze Menge des vorhandenen halbgebundenen Kohlenstoffs in chemisch gebundenen Kohlenstoff verwandelt. —

Dehayes[1]) stellte eine Reihe von Versuchen an über den Zusammenhang der Zusammensetzung mit den physikalischen Eigenschaften des Stahls. a) *Kohlenstoff* macht den Stahl steif und elastisch; er erhöht seine Elasticitätsgrenze oder, was dasselbe ist, seine elastische Maximalausdehnung: aber seine lebendige Bruchwiderstandsfähigkeit, die man annähernd durch $T_r = a\left(R - \frac{R-L}{3}\right)$ ausdrückt, worin T_r in Kilogrm. auf 1 Quadratmillim. des Querschnitts und 100 Millim. Länge sich bezieht, vermindert sich, wenn der Kohlenstoff 0,5 Proc. übersteigt. Sie geht von ungefähr 0,930 Kilogrm. bei sehr weichem Stahl auf 0,300 Kilogrm. bei hartem Werkzeugstahl herab; der Kohlenstoff verringert a und c, was sich bei hartem Stahl durch Zerbrechlichkeit bei der Biegung und beim Stoss äussert. b) *Mangan* macht, wie Kohlenstoff, den Stahl steif und elastisch und erhöht seine elastische Maximalverlängerung; aber die Ausdehnung beim Brechen bleibt immer ziemlich bedeutend, ebenso wie die Zusammenziehung, was sich durch einen hohen Werth von L und R beim Biegen, durch guten Stosswiderstand und durch einen grösseren Werth der lebendigen Widerstandskraft äussert; diese wechselt von 1,000 Kilogrm. auf 1 Quadratmillim. und 100 Millim. Länge bis auf 0,772 Kilogrm.

1) Dehayes, Annal. des mines 1879 p. 368; Bullet. de la soc. chim. 1878 XXXI Nr. 4 p. 166; 5 p. 205; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 37 p. 329.

c) *Silicium* spielt dieselbe Rolle wie Kohlenstoff mit einem Coëfficienten von ungefähr $^1/_8$; es macht den Stahl hart und verringert die Verlängerung etwas. Der Werth von T_r sinkt umhin mit dem Siliciumgehalt. d) *Schwefel* macht den Stahl nicht homogen, verringert die Bruchbelastung und die Ausdehnung beim Stoss, beim Ziehen und Biegen. e) *Phosphor* macht, wie Gruner mit Recht sagt, den Stahl steif und elastisch, erhöht seine elastische Maximalausdehnung und seinen lebendigen Bruchwiderstand, der bis 1,200 Kilogrm. hinaufgeht; aber seine Härte ändert er nicht. Solchem Stahl fehlt die Stärke; „er ist spröde, ohne hart zu sein“. Bei Zug- und Biegeversuchen erscheint er besser, wird aber zerbrechlich gegen den Stoss, wenn der Phosphorgehalt 0,250 Proc. übersteigt und wenn der Kohlenstoff in der Nähe von 0,300 Proc. verharrt. Vermindert man den Kohlenstoff, so gelangt man zu sehr bemerkenswerthen Resultaten; dennoch ist um die fehlende Stärke beim phosphorhaltigen Stahl zu schätzen, es nothwendig, Stossversuche zu machen, eine Thatsache, die man durch die geringe Querschnittscontraktion bei einfachen Zugproben vorhersehen kann. Es sind dies Stahlsorten, die elastisch sind, die aber kurz nach der Elasticitätsgrenze schwach und zerbrechlich erscheinen. f) Das *Chrom* scheint eine energischere aber ähnliche Rolle wie Mangan zu spielen. Chrom erhöht die Bruchbelastung bedeutend und verringert ein wenig die Verlängerung. —

Carl Barus[1]) (aus Cincinnati) führte (im physikalischen Institute des Herrn Prof. Fr. Kohlrausch in Würzburg) eine Arbeit aus über die thermoelektrische Stellung und das elektrische Leitungsvermögen des Stahls in ihrer Abhängigkeit von der Härtung. Die Resultate der Untersuchung sind praktischer Anwendungen fähig[2]). — A. von Waltenhofen[3]) (in Prag) construirte einen *neuen* Apparat zur Untersuchung der Härtegrade des Stahls auf *elektromagnetischem Wege*[4]). —

C. Caspar[5]) (Gussstahlfabrikant in Cannstatt) macht höchst beachtenswerthe Mittheilungen über schmiedbaren Eisenguss und Stahl-Façonguss. Diese beiden für eine Anzahl von Eisenconstruktionen überaus schätzbaren Materialien sind noch häufig in Deutschland nicht so gekannt und gewürdigt, wie anderwärts, namentlich in den Vereinigten Staaten, wo sich ihrer die Techniker stets bedienen, wenn es gilt, Eisentheilen von complicirterer Form, welche solchen Krafteinwirkungen ausgesetzt sind, dass sie in Gusseisen zu massig gehalten werden müssten, um haltbar zu sein, eine leichte und doch

1) Carl Barus, Poggend. Annal. (N. F.) VII p. 383—414.
2) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 164, 165; 1876 p. 128.
3) A. v. Waltenhofen, Dingl. Journ. 232 p. 141.
4) Bezüglich der früheren Arbeit v. Waltenhofen's über den nämlichen Gegenstand siehe Jahresbericht 1863 p. 111.
5) C. Caspar, Württemb. Gewerbebl. 1879 Nr. 9 p. 74; im Auszuge Deutsche Industriezeit. 1879 p. 124.

dauerhafte Gestalt zu geben, mit Umgehung schwieriger Schmiedearbeit und grösserer Bearbeitungskosten. Dies gelte selbstverständlich nur von gutem, derartigem Guss, welcher die grosse Lücke ausfüllt, die zwischen den Eigenschaften des Gusseisens einerseits und denen des Stahls und Schmiedeisens andererseits besteht; indem er die schätzbaren Eigenschaften geschmiedeter Eisentheile, Festigkeit, Weichheit und Zähigkeit sehr annähernd erreicht, während er mit dem wenig haltbaren Gusseisen den grossen Vorzug theilt, durch den Giessereiprocess in die vielfältigsten, allen construktiven Bedürfnissen sich anschmiegenden Formen gebracht werden zu können. Der Verf. hebt ausdrücklich hervor, dass in diesem Zweig der Eisenindustrie sich die Concurrenz durch billige Preise zu überbieten sucht, wodurch vielfach Waaren auf den Markt gebracht werden, welche in Folge ihrer geringen Güte bei vielen Metallarbeitern ein tiefes Misstrauen gegen schmiedbaren Eisenguss hervorgebracht haben. Guter schmiedbarer Eisenguss und guter Stahlguss besitzt folgende Eigenschaften: er muss sich im erhitzten Zustand gut ausschmieden und nach allen Richtungen biegen lassen, ohne Risse und Brüche zu bekommen, dabei muss der geringste Grad der Weissglut noch gut ausgehalten werden; Schweissbarkeit ist nicht unbedingt nöthig, aber wünschenswerth. Stahlguss soll rothwarm abgekühlt, hart werden. Im kalten Zustand muss schmiedbarer Eisenguss durch mässige Hammerstreiche nach verschiedenen Seiten hin- und hergebogen werden können, ehe er bricht, und muss sich stark ausplatten lassen, also sehr geschmeidig und zähe sein, während umgekehrt Stahlguss auch kräftigen Hammerschlägen einen bedeutenden Widerstand entgegen zu setzen hat, ehe der Bruch eintritt, vor welchem eine beträchtliche Biegung stattfinden muss, wenn er mit seiner Steifigkeit die nöthige Zähigkeit verbindet. Beide müssen weich zu bearbeiten sein, Glanz und Farbe im bearbeiteten Zustand muss derjenigen von Schmiedeisen und Stahl gleich kommen, namentlich nimmt guter Stahlguss eine prächtige blauschwarze Politur an. Wird schmiedbarer Eisenguss gewaltsam gebrochen, so muss er langsam auseinander reissen, Stahlguss dagegen auseinander fahren, ersterer dann an der eingebogenen Seite der Bruchfläche glänzendes weisses Korn und an der ausgebogenen Seite glänzend graue Fasern, ähnlich wie gutes Schmiedeisen, letzterer bei gröblich faserigem Korn einen schönen mattgrauen Schimmer zeigen. Allzu glänzendes Korn deutet auf überglühte oder phosphorhaltige spröde Waare, matter, glanzloser grauer Bruch auf zu niedrige Temperatur beim Glühen, dunkler Bruch mit schwarzem Korn auf nicht homogene und geglühte Waare, heller starker Rand mit schwarzem scharfbegrenztem Korn zeigt gute, aber zu kurz geglühte Legirungen an. Weicher, kohlenstoffarmer Stahl und noch weit mehr das fast kohlenstofffreie Schmiedeisen sind so ausserordentlich schwer zu schmelzen, dass sie unmöglich direkt zu stählernen und schmiedeisernen Gegenständen vergossen werden können, es muss also die Darstellungsweise der beiden besprochenen Materialien auf einem indirekten Verfahren

beruhen, welches auf die Eigenschaft des krystallinischen weissen Roheisens gegründet ist, dass dieses mit solchen Körpern, welche in der Hitze Kohlenstoff aufnehmen, in enger Berührung unter Luft-Abschluss heftig geglüht, seinen Kohlenstoff, von dem es etwa 3,5 Proc. chemisch gelöst enthält, an diese Körper abgiebt. In den Fabriken wird nun der schmiedbare Eisenguss, auch Weich- oder hämmerbarer Guss genannt, folgendermaassen erzeugt: Das weisse Roheisen wird meist in Schmelztiegeln zwischen Koks in entsprechenden Schmelzöfen bei hoher Weissglut geschmolzen. Wenn es den richtigen Grad von Hitze und Dünnflüssigkeit erreicht hat, werden die Tiegel rasch aus dem Ofen gehoben und ihr Inhalt so schnell als möglich in Sandformen gegossen, woraus dann allerhand Artikel aus diesem weissen Eisen bestehend hervorgehen; diese sind sämmtlich der Natur ihres Materials entsprechend fast feilenhart und glasspröde, wobei sie auf dem frischen Bruche eine fast silberweisse Farbe mit kleinen glänzenden Spiegelflächen zeigen müssen. Hat man nun eine grössere Partie solcher kleinen und mittelgrossen Gusswaaren, meist Stücke von $^1/_{100}$ bis 2 Kilogrm. schwer, fertig gegossen und in Bezug auf Gussfehler controlirt, so werden sie in gusseiserne oder besser aus feuerfestem Thon hergestellte Gefässe gebracht und dazwischen gröblich gepulvertes Eisenoxyd gebracht, so dass es die einzelnen Gussstücke rings umgiebt. Sind die Gefässe gefüllt, so werden sie mit Deckeln möglichst luftdicht verschlossen und eine grössere Anzahl solcher Gefässe in entsprechenden Oefen meist durch Steinkohlenflamme erhitzt. Kommt es darauf an, Waaren von ausgezeichneter Güte zu erzeugen, so sind die Oefen klein und fassen höchstens 8 bis 12 Centner Gusswaaren; im entgegengesetzten Fall wendet man grössere bis ganz grosse Oefen, welche bis zu 50 Centner Waare fassen, an. Dieser Glühprocess (das Tempern) ist bei der Fabrikation des schmiedbaren Eisengusses die Hauptsache, denn je höher die Temperatur und länger andauernd sie ist, desto besser wird die Waare, weil die Einwirkung der Körper auf einander um so kräftiger wird und die Gusswaaren ihren Kohlenstoff fast vollständig an das Eisenoxyd abgeben, wodurch sie vollständig in geschmeidiges Eisen übergehen, namentlich wenn die Glühung lange anhält, da dieser Entkohlungsprocess von der Oberfläche der Waaren nach deren Kern fortschreitet. Für ganz tadellosen schmiedbaren Guss muss die Dauer der Glühung 100 Stunden betragen und die Temperatur in den letzten 30 Stunden auf Kupferschmelzhitze stehen. Mit der Höhe und Dauer des Hitzgrades wachsen selbstverständlich die Kosten namentlich für eiserne Glühgefässe ganz erheblich; es kommt daher vor, dass ein Fabrikant, der durch billige Waare excelliren will, an diesem kostspieligen aber nothwendigen Glühprocess abzubrechen sucht, wo es halbwegs geht. Schon der Ankauf des Roheisens, das Schmelzen und Formen bietet Gelegenheit zu allerhand, der Güte der Waare gerade nicht zuträglichen Ersparnissen. Das beste weisse Roheisen liefern ausschliesslich Schweden und Steyermark mit Kärnthen, es wird aber

meistens und namentlich in Westfalen das geringere aber weit billigere schottische Roheisen verwendet. Weisses Roheisen erfordert eine hohe Temperatur zum Einschmelzen, giesst sich schwierig rein und dicht, weshalb starke Eingüsse und Saugtrichter angeschnitten werden müssen, wodurch viel Material umsonst geschmolzen werden muss und der Guss sich vertheuert. Dagegen hilft man sich durch Zusatz einer geringen Menge besten grauen Holzkohlen-Roheisens, wodurch die Waare dicht und fest wird und sich scharf giesst; dieser Zusatz darf aber bei stärkeren Gegenständen kein zu hoher sein; ein stärkerer Zusatz von Graueisen ist nur bei dünnen Artikeln ohne Schaden, bei ersteren aber absolut zu verwerfen, weil das graue Eisen einen Theil seines als Graphit enthaltenen Kohlenstoffs auch bei der schärfsten Temperung nicht abgiebt; ist nun viel gutes Graueisen im Guss, so entstehen jene Waaren, welche einen mattgrauen, glanzlosen Bruch zeigen und geringe Festigkeit besitzen; ist aber viel geringeres Graueisen mit eingeschmolzen, so ist der Bruch der Waaren ganz schwärzlich, und dieselbe nicht besser als gewöhnlicher guter Grauguss, wol aber theurer. Der Consument kann sich einen billigeren Guss für stärkere Waare verschaffen, wenn er den betreffenden Modellen möglichst dünne Wandungen mit den Festigkeits-Querschnitten von *U*, *T*, doppel-*T*- und *L*-Form giebt und vor Allem schroffe Uebergänge von starken Theilen in schwache und scharfe Ecken vermeidet. Das weisse Eisen schwindet bekanntlich sehr bedeutend, fast doppelt so stark wie Graueisen; kurz vor dem Schwinden und Festwerden geht es aus dem flüssigen in den teigartigen Zustand über. Ist nun an einem Modell eine Partie schwach, und stösst dieselbe hart an eine starke an, so erstarrt und schwindet erstere vor letzterer und reisst von diesen noch weichen Theilen ab; darüber her hat sich aber meist schon eine harte Gusshaut gebildet und die schlechte Stelle ist unsichtbar und macht sich oft spät, wenn das Gussstück schon in Funktion ist, geltend; dies führt dann oft zu grossen Missständen, welche einfach der Qualität des Gusses angerechnet werden, während die fehlerhafte Modellirung die Schuld daran trägt. Eine der Natur des weissen Eisens entsprechende Anfertigung der Modelle sei mithin unerlässlich.

Ueber den *Stahlfaçonguss* äussert sich der Verf. in folgender Weise. Derselbe sei eine natürliche Folge der Weichgussfabrikation, indem der Techniker sich sagen musste, dass, je mehr das Eisen sich dem harten Gussstahl nähert, desto besser das Stück beim Glühen werden muss. Dies ist aber mit enormen Schwierigkeiten verknüpft. Die Eisensorten verlangen ausserordentlich hohe Einschmelztemperaturen und in Folge dessen ausgezeichnet festen Formsand; bei der hohen Hitze bindet das flüssige Metall Gase, die es vor dem Erkalten wieder entweichen lässt, was zu schädlichen Blasenbildungen etc. Veranlassung giebt. Durch fortgesetzte Beobachtung über das Verhalten der verschiedenen gekohlten Modifikationen des Eisens und durch gewisse Zusätze, sowie durch sorgfältigste Gasabführung beim Giessen und

richtige Wahl des Formsandes haben es aber einige Tiegel-Gussstahlwerke so weit gebracht, dass sie kleinere und mittelgrosse Maschinentheile von 1—50 Kilogrm. und noch etwas schwerer, tadellos gegossen herstellen, welche an Festigkeit hinter geschmiedeten aus Stahl mittlerer Qualität nicht zurückstehen, was für den Maschinenbau von grösstem Werth ist, namentlich für die Herstellung von Kurbelstangen für kleinere Dampfmaschinen, Kurbeln, Kreuzköpfe, Winkel und gerade Hebel, Dampfkolben, kleine Walzengestelle, Schraubenschlüssel etc. Vor Allem aber eignet sich der Stahl-Façonguss für Zahnräder, welche bei verhältnissmässig feiner Schrift sehr viel auszuhalten haben; die aus gutem schmiedbarem Eisenguss hergestellten Zahnräder haben zu weiche Zähne, welche sich zu rasch abnützen. Je weiter man nun in der Fabrikation von aus Stahl gegossenen Gegenständen kommt, je mehr wird einerseits der schmiedbare Eisenguss und andererseits das Schmieden schwieriger Stücke aus Stahl oder Eisen im Maschinenbau verdrängt werden. Es kann die Anwendung dieses Materials namentlich kleineren Maschinenfabriken und mechanischen Werkstätten nicht genug empfohlen werden, um das kostspielige Schmieden, wo es immer geht, zu vermeiden. —

Preisausschreiben.

Die *staatswirthschaftliche Fakultät* der Universität München stellt pro 1879 als Preisaufgabe: Eine Abhandlung über den Bessemerstahl (seine Geschichte, sein Verhalten, seine wirthschaftliche Bedeutung). Der Preis besteht in der unentgeltlichen Promotion zum Doctor der Staatswissenschaften.

D. Statistik der Eisenproduktion.

Die Gesammtproduktion an Roheisen im Deutschen Reiche betrug 1877 38,694,500 Ctr. im Werthe von 111,653,000 Mark. (Gusswaaren wurden producirt 8,435,000 Centner im Werthe von 83,069,000 Mark, Schweiss- und Flusseisen 30,061,000 Ctr. im Werthe von 243,540,000 Mark).

Ueber den Stand der Eisenindustrie Englands im Jahre 1877 liegen folgende amtliche Angaben vor [1]:

An Eisenerzen wurden 333,8 Mill. Zollcentner [2]) im Werth von 134,9 Mill. Mark gefördert, gegen 336,8 Mill. Ctr. im Werth von 136,5 Mill. Mark im Vorjahr. Der Preis pro Centner Erz berechnet sich danach zu 0,40 Mark, fast genau so hoch, wie er sich in diesem Jahre in Deutschland stellte. Ausserdem wurden 9 Mill. Ctr. Kiesrückstände (Pyritabbrände) (gegen 6 Mill. Ctr. im Vorjahr) verarbeitet und 22,8 Mill. Ctr. Eisenerz im Werth von 25,1 Mill. Mark importirt (gegen 13,4 Mill. Ctr. im Werth von 14,5 Mill. Mark im Vorjahr). Der Werth von 1 Ctr. importirtem Eisenerz berechnet sich demnach bedeutend höher als der des im Inland producirten, nämlich zu 1,1 Mark; in sehr guter Uebereinstimmung damit schätzt auch das kaiserlich statistische

1) Vergl. Deutsche Industriezeit. 1879 p. 272.

2) Die engl. Tonne ist rund zu 20 Zollctr. (statt 20,32 Zollctr.), 1 Pfd. Sterl. = 20 Mark (statt 20,43 Mark) gerechnet.

Amt den Werth des im Jahre 1877 in Deutschland importirten Eisenerzes zu 1 Mark pro Centner. Es wurden also im Ganzen 365 Mill. Ctr. Eisenerze aller Art, gegen 356 Mill. Ctr. im Vorjahr verhüttet. An Roheisen wurden 132 Mill. Ctr. im Werth von 323,8 Mill. Mark hergestellt, wozu 539 Hohöfen mehr oder weniger andauernd in Betrieb waren. Der Durchschnittspreis pro Ctr. Roheisen stellt sich danach auf 2,45 Mark, während er in Deutschland fast genau 3 Mark betrug. Der Brennmaterialverbrauch auf Steinkohle reducirt berechnet sich in den einzelnen Distrikten auf 1,7 bis 3 Ctr. pro Ctr. Roheisen, durchschnittlich in England und Wales auf 2,25, in Schottland auf 2,72 Ctr. An Puddelwerken erstatteten 300 mit 6787 Puddelöfen und 935 Walzwerken Bericht. Der durchschnittliche Kohlenverbrauch eines Puddelofens neuer Construktion schwankt durchschnittlich zwischen 24,000 bis 30,000 Ctr. (Deutschland besass 1877 2045 Puddelöfen.) Bessemerwerke waren 24 vorhanden, die 110 Converters mit zusammen 12,060 Ctr. Fassungsraum besassen. (Deutschland hat 69 Converters.) Der Fassungsraum eines Converters schwankte von 30 bis 200 Ctr.; solche von 200 Ctr. befanden sich in den Atlas-Werken von Sir John Brown & Co. in Sheffield, solche von 160 Ctr. auf den Werken von Bolkow, Vaughan & Co., Brown, Bayley & Dixon in Sheffield, sowie auf denen der Rhymney Eisengesellschaft in Monmouthshire. Die meisten Converters, nämlich 18 zu 120 Ctr., besitzt die *Barrow Hematite Iron Comp.* Nach dem Siemens- und Siemens-Martin-Processe arbeiten 16 Werke mit 94 Oefen; 7 Werke besassen Siemens'sche Oefen mit Regeneratorgasöfen und mit 534 Tiegeln zum Stahlschmelzen. —

Die *Annales des mines* [1]) geben aus amtlichen Quellen eine längere Zusammenstellung über die Produktion von Eisen und Stahl in Frankreich während des Jahres 1878. Wir entnehmen daraus auszugsweise Folgendes, indem wir alle Angaben auf metrische Centner zu 100 Kilogrm. berechnen.

a) *Roheisen*

mit Holzkohle	746,420 metr. Ctr.
mit gemischtem Brennmaterial . .	469,790 „ „
mit Koks	13,860,625 „ „
	15,076,835 metr. Ctr.

Am meisten Roheisen lieferten die Departements Meurthe et Moselle mit 4,422,300 Ctr., Nord mit 1,811,080 Ctr. und Saône et Loire mit 1,504,920 Ctr.

b) *Schmiedeeisen*

mit Holzkohle	144,840 metr. Ctr.
mit gemischtem Brennmaterial	128,230 „ „
mit mineralischem Brennmaterial und zwar	
Schienen	524,780 „ „
andere Produkte	6,018,900 „ „
	6,816,750 metr. Ctr.

(Die Produktion von eisernen Schienen hat gegen 1874 um circa 1,100,000 metr. Ctr., gegen 1875 um 660,000 Ctr. abgenommen. D. Red.) Den grössten Antheil an der Produktion von Schmiedeeisen hatten die Departements Nord mit 2,245,120 Ctr., Haute Marne mit 681,930 und Loire mit 499,240 Ctr.

c) *Eisenblech* aus Eisen, das hergestellt war

mit Holzkohle	117,091 metr. Ctr.
mit gemischtem Brennmaterial . .	114,130 „ „
mit mineralischem Brennmaterial .	1,005,440 „ „
	1,236,661 metr. Ctr.

1) Annal. des mines 1879 XV p. 384.

Die Hauptlieferung fällt auf die Departements Nord mit 249,700, Ardennes mit 179,960 und Saône et Loire mit 155,310 Ctr.

d) *Stahl.*

Flussstahl (Bessemer-, Siemens-Martin- etc. Stahl)	
Schienen	2,235,140 metr. Ctr.
Anderes	328,300 „ „
Frisch- und Puddelstahl	129,010 „ „
Cementstahl	16,900 „ „
Tiegelgussstahl	76,520 „ „
Stahlblech	107,400 „ „

Die Hauptproduktion in allen diesen Artikeln fällt auf das Loire-Departement. —

In Belgien[1]) arbeiteten an den Hohöfen 1877 3056 und 1878 nur 2860 Mann; an Giessereieisen wurden 1877 805,240 Ctr., 1878 nur 599,120 Ctr., an Frischereieisen 1877 6,474,220 Ctr., 1878 dagegen 8,690,540 Ctr., an Stahl im Jahre 1877 1,090,300 Ctr. und im Jahre 1878 1,083,280 Ctr. producirt. —

Russland producirte[2]) (1 Ton = 20 Ctr. gerechnet):

	im Jahre 1876	im Jahre 1867
Roheisen	8,856,000 Ctr.	5,740,000 Ctr.
Schmiedeeisen	5,838,000 „	3,756,000 „
Stahl	360,000 „	125,000 „

In einer Zuschrift an *Iron*[3]) (1879 I. p. 393) erwähnt H. Bessemer, dass nach seinem Verfahren im Jahre 1877 an Stahl hergestellt wurden (1 Ton = 20 Ctr., 1 Pfd. Sterl. = 20 Mark gerechnet) rund

in England	15,000,000 Ctr.
„ Verein. Staaten	10,510,000 „
„ Frankreich	5,240,000 „
„ Deutschland	4,840,000 „
„ Belgien	1,430,000 „
„ Schweden	440,000 „
	37,460,000 Ctr.

Der Werth dieser Produktion beträgt bei einem Durchschnittspreis pro 11 Mark pro Ctr. (der uns weitaus zu hoch scheint. Die Red. der deut. Industriezeitung) über 400,000,000 Mark. An derselben Stelle erklärt Fr. Krupp, dass er zu keinem Theile seiner Kanonen Bessemerstahl verwende. —

Silber.

Koch[4]) (in Tarnowitz) schilderte das Vorkommen und die Behandlung der Silbererze in den Weststaaten der nord-

1) Vergl. Deutsche Industriezeit. 1879 p. 342.

2) Engineering 1879 I p. 430.

3) Iron 1879 I p. 393; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 27 p. 244; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 280.

4) Koch, Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen XXVII (vom Verf. eingesendet den 8. August 1879).

amerikanischen Union. Wir geben aus der eingehenden Beschreibung das auf Californien sich Beziehende. In Californien tritt die Gewinnung von eigentlichen Silbererzen ganz zurück. Dagegen liegen in der Nähe von San Francisco einige Hüttenwerke, die derartige Erze im Verein mit Bleierzen ankaufen und verschmelzen, auch theilweise angekauftes Werkblei scheiden und raffiniren. Nur das Etablissement von Küstel bei Almeda unweit San Francisco, die *Pacific-Reductions-works* genannt, befasst sich ausschliesslich mit der Verarbeitung von Gold- und Silberdürrerzen und zwar mit Hilfe einer Methode auf nassem Wege, welche dem Joachimsthaler Laugeverfahren von Patera ähnlich ist. Die Erze kommen fast ausschliesslich auf dem Seewege nach San Francisco und stammen zum grössten Theile aus Mexico und aus neueröffneten Minendistrikten mit reichen Blei- und Silbererzen in Arizona, für die der *Colorado-River* ein guter Wasserweg zum Golf von Californien ist. Im Küstel'schen Werke werden durchschnittlich täglich 3 Tonnen Silbererz verarbeitet und, so weit nicht das Silber darin gediegen oder als Chlorsilber enthalten ist, zunächst in einem Fortschaufelungsofen mit Kochsalz chlorirend geröstet; man hat diesen gewählt, weil man in ihm, wie im Reverberirofen, es ganz in der Hand hat, jeder Sorte Röstgut die zweckmässigste Behandlung zu Theil werden zu lassen. Um aber die Arbeit im Ofen, statt seitlich, von vorn und geradeaus verrichten zu können, ist der Ofen zweimal geknickt, so dass das Gezähe zum Wenden und Fortbewegen der Röstmassen durch die Arbeitsthüren eingeführt wird und sich stets zwei Arbeiter durch Schieben und Ziehen einander zuarbeiten können. Dieses hat zur Folge, dass jeder, selbst der Chinese, bald die Röstmanipulationen erlernt, eine wichtige Sache in einem Lande, wo geschulte Röster nicht zu haben sind. Auch leuchtet ein, dass in Folge der leichteren Arbeit die Leistung eine bessere sein muss. Das gutgeröstete Erz wird nach gehöriger Abkühlung in einer Reihe in der oberen Etage des Etablissements angeordneter hölzerner Laugekästen mit siedendem Wasser behandelt, welches alle entstandenen Chlormetalle mit alleinigem Ausschluss des Chlorsilbers löst und durch einen Losboden, bestehend in einem hölzernen Roste mit übergelegten Plannen, abfiltrirt. Die Lauge gelangt in Gerinne, in denen sie durch zugeleitetes kaltes Wasser abgekühlt wird. Hierdurch scheidet sich das gelöste Chlorblei wieder aus, welches gesammelt und im Tiegel auf Blei verarbeitet wird, wobei sich immer noch treibwürdiges Werkblei ergiebt. Hiernach wird mit einer Lösung von Calciumthiosulfat bei folgendem chemischen Vorgange

$$3\ S_2O_3Ca + 2\ AgCl = Ag_2Ca_2S_6O_9 + CaCl_2$$

Chlorsilber und Chlorgold ausgelaugt, was 2—3 Tage dauert. Die Rückstände enthalten, wenn die chlorirende Röstung gut gelungen war, nur noch 5—6 Dollars per Tonne. Die klare Lösung wird in eine Anzahl Fällbottiche abgezogen, die eine Etage tiefer stehen, und in ihnen mit Schwefelcalciumlösung versetzt, durch welche in folgender Weise

$$Ag_2Ca_2S_6O_9 + CaS = Ag_2S + 3\ S_2O_3Ca$$

aus ihr Schwefelsilber und Schwefelgold mit anderen Schwefelungen ausgefällt werden. Der Niederschlag wird gepresst, in einem kleinen Flammofen abgebrannt, wobei der Schwefel mit Flamme verbrennt, und dann mit angekauftem Werkblei auf dem Treibherde abgetrieben. Die nach der Fällung verbleibende im Ueberschuss angewandte Schwefelcalciumlauge setzt sich durch Oxydation zu Calciumthiosulfat $S_2O_3Ca + 6\ H_2O$ um und dient wieder zur Lösung. Schwefelcalcium muss stets ergänzt werden und wird durch Glühen eines innigen Gemenges von gleichen Theilen Kalk und Schwefel erhalten. Zur Verarbeitung reiner Silbererze befinden sich noch zwei Wheeler-Pfannen im Werke, woraus zu schliessen ist, dass das geschilderte nasse Verfahren in seinen ökonomischen Resultaten bei der Extraktion von gediegenem und Chlorsilber aus den Erzen der Pfannenamalgamation nachsteht. Der Ankauf der Erze geschieht nach der trockenen Probe, und es gelangen dabei je nach der Gutartigkeit derselben 60—80 Proc. des Gold- und Silberwerthes zur Vergütung. —

Koch[1]) (in Tarnowitz) schildert die hydrometallurgische Silbergewinnung in den Weststaaten der Union. Wir geben aus der überaus lehrreichen Beschreibung einen Auszug. Als Apparat für das chlorirende Rösten bedient man sich, wie überhaupt mit Vorliebe in diesen Distrikten, der Brückner'schen rotirenden Röstöfen[2]), von denen schon an 50 Stück im Westen im Gange sein sollen. Der Brückner-Cylinder, wie er kurz genannt wird, ist seit den vor einigen Jahren von Brückner selbst geleiteten Versuchen, ihn für das oxydirende Rösten des Kupfersteins beim *Ziervogel-Process* in Mansfeld einzuführen, in der deutschen Fachliteratur hinlänglich bekannt geworden. Der Ofen besteht aus einem 3,7 Meter langen und 1,7 Meter im Durchmesser haltenden, horizontal liegenden Cylinder *C* aus Eisenblech, der auf seinem Mantel zwei Laufkränze *aa* und ein Zahnrad *b* trägt. Mit ersteren gleitet er auf 4 Friktionsrollen *r* und zwar auf dem hinteren Paare zum Schutze gegen seitliche Verschiebung mit halbkreisförmigem Querschnitt und auf dem vorderen Paare glatt, so dass eine Ausdehnung in der Längsrichtung bei grosser Erhitzung möglich ist; in das letztere greift ein Triebrad ein, durch welches der Cylinder bald rascher, bald langsamer um seine horizontale Achse gedreht werden kann. Seine Zapfen bilden zwei röhrenförmige Ansätze *cc* von 0,6 Meter Durchmesser, um die er sich in eisernen Lagern am Rost und am Fuchs dreht. Die vom Roste *d* herkommenden Feuergase können also, durch diese Zapfen gehend, den Cylinder durchziehen und in den Fuchs *e* entweichen. Eine mit Deckel im Mantel verschliessbare Oeffnung *f* gestattet in der höchsten Lage das Füllen des Cylinders mit Röstgut aus einem Trichter *g* und in der tiefsten Lage das Entleeren desselben.

---

1) Koch, Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1879 XXVII (vom Verf. eingesendet am 8. August 1879).

2) Jahresbericht 1872 p. 143.

Während des Röstprocesses wird die Oeffnung selbstredend geschlossen. Das selbstthätige Mengen, Wenden und Hin- und Herbewegen des Röstgutes bei der Rotation wird durch eine durchlöcherte Zwischenwand, das sogenannte Diaphragma *h*, im Innern des Cylinders bewirkt, die 15° gegen die Achse des letzteren geneigt ist und deshalb mit dem darauf liegenden Röstgut eine beständig auf- und absteigende Bewegung um ihren Schnittpunkt mit der Achse annehmen muss. Sie besteht aus 6 durch den Mantel tretende elliptische Röhren (der runde Querschnitt ist weniger haltbar) mit seitlich angegossenen Längsfurchen, zwischen die passend geformte durchbrochene eiserne Platten eingesetzt und mit feuerfestem Thon überstrichen werden. Die in den Röhren von aussen her frei circulirende Luft schützt sie gegen das Verbrennen, und ausserdem setzen sich bald gesinterte Massen an, welche die salzsauren und schwefelsauren Gase vom Eisen fern halten. Dessenungeachtet ist das Diaphragma doch häufigen Reparaturen ausgesetzt und man hat es deshalb dort, wo es sich um leicht röstende Erze handelt, ohne Nachtheil ganz beseitigt, und zugleich damit erreicht, dass sich der Flugstaub erheblich verringerte. Die Innenfläche des Mantels wird mit flach gelegten, feuerfesten Ziegeln 6½ Centim. dick ausgemauert, und nach den Rost- und Fuchsöffnungen der Innenraum zur Beseitigung des todten Raumes stumpf conisch zugeführt. Die Haltbarkeit dieses Futters hängt von der sorgfältigen Ausführung ab. Der in den Fuchs zurückfallende Flugstaub rutscht auf der geneigten Bodenfläche desselben in den Ofen zurück, und sonst findet er in den sich anschliessenden Flugstaubkammern Gelegenheit zum Absetzen. Seine Menge ist in Folge der Wirkungsweise des Diaphragmas sehr beträchtlich. Die Rotationen betragen ½ bis 1 pro Minute, und man rechnet für die Bewegung eines Cylinders etwa 3 Pferdekräfte. Ein solcher Ofen kostet in der Fabrik von Lane & Bodley Co. in Cincinnati, Ohio, mit Patentgebühren etwa 5000 Mark und in Colorado mit Transport und Aufstellung etwa 7000 Mark.

Je nach dem Verhalten der Erze werden Chargen von 1½ bis 2 Tons gegeben und mit 100 bis 150 Kilogrm. Salz beschickt. Dieselben währen bei geschwefelten Erzen 8 bis 20 Stunden, so dass die Leistungsfähigkeit des Ofens in 24 Stunden etwa 1½ bis 6 Tons sein würde, sie steht also derjenigen der Stetefeldt-Oefen[1]) wesentlich nach. Dafür besitzt aber der Brückner-Cylinder eine sehr viel grössere allgemeine Anwendungsfähigkeit, weil in ihm bleiische Erze wegen der langsamen Röstung und verhältnissmässig niedrigen Temperatur weniger zum Sintern neigen, und man die Leitung des Röstprocesses mehr in der Hand hat. Auf der Pelican-Mühle, die der Verf. genau zu besichtigen Gelegenheit hatte, hält das in die Cylinder gelangende Erzmehl 15 bis 20 Proc. Bleiglanz und ebensoviel Zinkblende und bedarf wegen der sorgfältigen Abröstung der letzteren eine verhältnissmässig

1) Jahresbericht 1868 p. 117; 1870 p. 92; 1871 p. 101; 1872 p. 141; 1876 p. 156.

lange Röstzeit bei kleinen Ladungen. Je nachdem werden die Chargen von 1500 bis 1700 Kilogrm. gemacht und dazu bei einem Umgange in der Minute 16 bis 20 Stunden gebraucht. Der Salzzusatz beträgt 6 bis 10 Proc. des Erzes, und der Brennholz-Aufwand $^3/_4$ cord (1 cord kostet loco Werk 5 Dollar), bei grösseren Gehalten an Schwefelkies aber erheblich weniger. Vor der Beschickung wird der Cylinder rothglühend gefeuert, dann chargirt und bei offener Thür starke Hitze gegeben, bis der Schwefel brennt, worauf das Feuer dem Schwefelgehalt entsprechend eingeschränkt werden kann. Nach 10 bis 12 Stunden zeigt ein Klümprigwerden des Röstgutes das Verschwinden des Schwefels und damit auch den richtigen Moment zum Salzzusatze an. Ist letzterer gegeben, so nimmt das Röstgut durch die sich entwickelnden Chlorgase und die energische Zersetzung der bei der oxydirenden Röstung gebildeten schwefelsauren Salze bald eine schwammförmige Beschaffenheit an, und es ist fertig, wenn es schliesslich ganz rein nach Chlor riecht. Den Verlauf des Processes beobachtet man durch die dem Fuchse gegenüber angebrachte Thür, man nimmt von dort aus Proben und beurtheilt darnach den Grad der erreichten Chlorürung. Bei gutem Verlauf des Processes bringt man es zur Bindung von 95 Proc. der Silberanlage an Chlor. Das fertig geröstete Erz wird nicht, wie früher in Freiberg, gemahlen, sondern nur gesiebt, und die dabei fallenden Klösse, etwa 5 Proc. der ganzen Masse, werden zum Pochwerk zurückgegeben. Das erhaltene Siebmehl wird nach der Freiberger Amalgamationsmethode in Fässern weiter verarbeitet. Hierzu dienen 8 Freiberger Fässer, die in 2 Reihen mit dazwischen liegender Getriebewelle angeordnet sind. — Jedes derselben hat Dauben aus Hirnholz mit radial stehender Holzfaser, ist 2 Meter lang, hat 1,2 Meter Durchmesser und erhält eine Ladung von 1 Ton Siebmehl mit dem erforderlichen Quantum Eisenstücke (Schmiedeeisen) und Wasser, zusammen $1^1/_2$ Tons ausmachend. Dieses Gemenge bildet den Quickbrei und muss bei langsamer Rotation der Fässer derartig auf einander wirken, dass die löslichen Salze im Wasser aufgelöst werden und das metallische Eisen das bei der Röstung gebildete Eisen- und Kupferchlorid in Chlorür verwandelt, um so späteren Quecksilberverlusten durch Bildung von Quecksilberchlorür vorzubeugen. Nach 2 Stunden werden 10 Proc. des Röstgewichtes Quecksilber zugegeben, worauf die Fässer weitere 16 Stunden laufen. Dieses ist die Verquickungsperiode, in der das Chlorsilber zerlegt und amalgamirt wird. Hierauf wird der Quickbrei mit Wasser stark verdünnt, und endlich nach weiterer einstündiger Rotation das Fass angehalten. Das sich zu Boden setzende Amalgam wird durch das mit Hahnverschluss versehene Spundloch aufgefangen und die Fasstrübe in einen Waschbottich mit Rührwerk abgelassen, in welchem unter weiterem Wasserzusatz die zersprengten Quecksilber- und Amalgamtheilchen Gelegenheit zum Absetzen finden. Eine Charge dauert hiernach ungefähr einen Tag. Der Quecksilberverlust ist fast nur mechanischer Natur und beträgt $^1/_2$ Kilogrm. auf die Tonne Erz. Das Silberausbringen wird

zu 90 Proc. angegeben, worin aber der mechanische und chemische Verlust beim Rösten nicht mit inbegriffen sein dürfte. Als Motor für die ganze Anlage dient ein 40pferdiges oberschlächtiges Wasserrad, welches aus dem aus wilder Felsenschlucht hervorbrechenden, wasserreichen *South Clear Creek* überreichliche Nahrung erhält.

Die Frage, ob für die Verarbeitung der Silbererze die Fässer- oder die Pfannenamalgamation besser sei, ist noch eine offene, und es fehlt bislang noch an genügenden vergleichenden Versuchen. Der Amerikaner hat eine ausgesprochene Vorliebe für die erstere, beziehungsweise für den Washoeprocess[1]), weil derselbe im Lande selbst erfunden und ausgebildet ist, rascher arbeitet, und das Erz in der Pfanne gleichzeitig fein gemahlen und amalgamirt wird; es ist aber auch wohl zu beachten, dass das Amalgamirfass ein billigerer und leichter zu unterhaltender Apparat, als die Pfanne ist, weniger Kraft zur Bewegung erfordert und nach alten Freiberger Erfahrungen ein besseres Ausbringen aufzuweisen hat. Auch ist der Quecksilberverlust geringer. Dicht über der Pelican-Mühle wurde von der *Clear Creeks Co.* ein neues Werk mit 4 Brückner'schen Oefen und 2 Trockenpochsätzen zu je 5 Stempeln gebaut, für welches die Erze auf dem Georgetowner Erzmarkt angekauft werden sollen. Man richtete sich auf ein tägliches Arbeitsquantum von 12 bis 15 Tons ein. Der Motor ist eine grosse Turbine mit verticalem Rade, deren Betriebswasser in einer Röhrentour so hoch aus dem Thale hergeleitet wird, dass es mit 6 Atmosphären Pressung in die Turbine eintritt. Bemerkenswerth ist an diesem Werke, dass man zur *Abscheidung des Silbers* sich nicht einer Amalgamirmethode, sondern behufs gleichzeitiger *Mitgewinnung des Kupfers* aus den Erzen eines Verfahrens nach Art des Hunt-Douglas'schen nassen Kupferprocesses[2]) bedienen wird. Zu diesem Behufe waren bereits 16 grosse Rühr- und Laugebottiche in 2 Etagen aufgestellt. Der Erztransport von den Brückner'schen Cylindern zu diesen Laugegefässen wird in zweckmässiger Weise durch eine unter den Chargieröffnungen der Cylinder hergehende Transportschraube in einem doppelwandigen mit Wasser gekühlten Gerinne bewerkstelligt, bei dessen Passirung sich das Röstgut für die Laugerei genügend abkühlt. Der Hunt-Douglas-Kupferprocess[3]) bildet eine interessante und wichtige Bereicherung der neueren Metallurgie des Kupfers und wird gegenwärtig im Grossen auf der Davidson- und der Ore Knob-Grube in North Carolina, zu Phönixville in Pennsylvanien, zu Invernada in Chili, zu Deva in Siebenbürgen und in modificirter Form behufs Verarbeitung silberhaltiger Kupfererze in dem obengenannten Werke in Georgetown, Colorado und in den *Steward-*

---

1) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 105; 1873 p. 139; 1874 p. 98.

2) Jahresbericht 1870 p. 112, 114; 1871 p. 126, 130, 138; 1873 p. 175; 1874 p. 120; 1876 p. 186; 1877 p. 102, 153.

3) Es sei wiederholt darauf hingewiesen, dass die Extraktion oxydischer Kupfererze mittelst Eisenchlorür zuerst von M. Schaffner und H. Meyer im Jahre 1862 ausgeführt worden ist. Vergl. Jahresbericht 1862 p. 111—124.

Reduction-Works ebendaselbst angewendet. Die englischen Kupferlaugemethoden und das neue Verfahren für die Zugutemachung armer Kiesabbrände zu Oker am Harz haben viele Aehnlichkeit mit diesem Processe. Derselbe beruht auf der Eigenschaft einer neutralen Eisenchlorürlösung Kupferoxyd aufzulösen und dabei Kupferchlorür, Kupferchlorid und Eisenoxyd zu bilden:

$$2\,Fe\,Cl_2 + 3\,Cu\,O = Fe_2\,O_3 + Cu_2\,Cl_2 + Cu\,Cl_2.$$

Das Kupferchlorid ist im Wasser leicht löslich und Kupferchlorür fast unlöslich, und man muss, um das letztere sich nicht in fester Form ausscheiden zu lassen, heisse, starke Kochsalzlösung anwenden. Behandelt man hiernach oxydische Kupfererze mit einer heissen Eisenchlorür- und Kochsalzlauge, so geht das Kupferoxyd in Lösung, aus der das Kupfer metallisch durch Eisen ausgefällt werden kann. Hierbei regenerirt sich aber die Lauge durch Neuaufnahme von Eisenchlorür an Stelle des abgeschiedenen Eisenoxydes

$$Cu_2\,Cl_2 + Cu\,Cl_2 + 2\,Fe = 3\,Cu + 2\,Fe\,Cl_2$$

und wird so zum Auslaugen einer neuen Erzpost wieder geschickt. Dieses ist das Wesen des Hunt-Douglas-Processes, und es ist bei demselben ausser Brennmaterial nur so viel Eisen und zwar Schmiedeeisen aufzuwenden, als zum Ausscheiden des Kupfers und zur Regenerirung der Lauge erforderlich ist. Nach der obigen Gleichung würde das auf 100 Kupfer 58,8 Eisen ausmachen; man braucht aber in Wirklichkeit erheblich mehr davon, gewöhnlich 70 Proc. und selbst 100 Proc. Dieser Mehrverbrauch hat einmal seinen Grund in der Unreinheit des Eisens und ferner in der Bildung eines grösseren Quantums Kupferchlorid, als es der Theorie nach erwartet wird. Sobald nämlich die Eisenchlorürlauge in Berührung mit der Luft kommt, was trotz der Bedeckung der Gefässe sich nicht vermeiden lässt, so scheidet sich ein unlösliches basisches Oxychlorid des Eisens und Eisenhydroxydul bei gleichzeitiger Bildung von Eisenchlorid aus und letzteres löst seiner Constitution entsprechend Kupferoxyd zu Kupferchlorid auf

$$Fe_2\,Cl_6 + 3\,Cu\,O = Fe_2\,O_3 + 3\,Cu\,Cl_2.$$

Gleiche Wirkung haben auch die kohlensauren Erden, wie Kalkspath, welche dem Erze anhaften, und kohlensaure Kupfererze. Das von ihnen ausgefällte Ferrocarbonat geht bald in Eisenhydroxydul über. Der Verlust an Eisenchlorür in Folge der Bildung dieser basischen Eisensalze ersetzt man am besten durch einen Eisenvitriolgehalt im Erze, der stets vorhanden ist, wenn es sich um die Verarbeitung gerösteter kiesiger Kupfererze handelt. Das schwefelsaure Eisen setzt sich mit Kochsalz zu Eisenchlorür und Natriumsulfat um und es steht mit dieser Reaktion nur ein bestimmter Salzverbrauch, der erfahrungsmässig 25 Proc. des dargestellten Kupfers beträgt, in Verbindung. Da auch im Röstgut enthaltener Kupfervitriol den Process nicht alterirt, sondern sich einfach mit Kochsalz in leicht lösliches Kupferchlorid umsetzt, so wird der Röstprocess nur darauf auszugehen haben, den grösseren Theil des Kupfers in oxydische Form und 25 bis 30 Proc.

desselben in schwefelsaures Salz überzuführen, wobei sich stets eine genügende Menge Eisenvitriol mit erzeugt. Sind die Erze rein oxydisch, oder von kohlensaurer Beschaffenheit, oder führen sie kohlensaure Erden, so muss Eisenvitriol direkt der Lauge zugesetzt werden, oder man leitet schweflige Säure in dieselbe, durch welche gleichzeitig auch der weiteren Bildung von basischen Chloreisenverbindungen vorgebeugt wird. Immerhin ist mit der zunehmenden Bildung von Eisenchlorid und der Ausfällung von Eisenhydroxydul ein bedeutender Mehrverbrauch von metallischem Eisen und von Salz verbunden, und es ist nach dieser Richtung die Grenze der Anwendungsfähigkeit des Processes gegeben.

Zur praktischen Ausübung des Processes wird das Erz zunächst so weit zerkleinert, dass es vollständig aufgeschlossen ist, also je nachdem das Kupfererz grob oder fein eingesprengt ist, bis zum groben Sande, oder zum feinsten Mehl. Dann folgt die oxydirende Röstung in einem Flammofen, deren gutes Gelingen von grösster Wichtigkeit ist. Wird zu kühl geröstet, so bleiben unzersetzte Schwefelungen zurück, und wird die Hitze zu weit gesteigert, so wird kein Eisenvitriol erzeugt, die Massen fritten, und es kann sich sogar, zumal wenn nicht genügend Luft in den Röstofen dringen kann, Kupfer reduciren, — alles Vorkommnisse, die entsprechende Verluste im Gefolge haben. Das Auslaugen des fertigen Röstgutes mit Eisenchlorür und Kochsalzlauge geschieht je nach der Korngrösse desselben in hölzernen Lauge- oder Rührbottichen. In Laugebottichen wird nur röscheres Gut verarbeitet, es wird auf dem mit Plannen bedeckten Losboden etwa $^1/_2$ Meter hoch aufgestürzt und 8 Stunden mit der erwähnten Lösung, die zuvor auf 60 bis 80° C. erwärmt worden war, so reichlich überschüttet, dass es von letzterer ständig 5 Centim. hoch bedeckt ist. Das Zuleitungsrohr geht luftdicht durch den Deckel und mündet auf ein im Innern des Bottichs befindliches Spritzbrett, durch welches die Lauge gleichmässig über das Erz vertheilt wird. Hat das Röstgut Mehlform, in der es für diese Behandlungsweise nicht durchlässig genug sein würde, so wird es im Rührfass mit der Lauge durch ein Rührwerk in innige Berührung gebracht. Da sich hierbei die Luft weniger gut abschliessen lässt, auch nachher ein zeitraubendes Decantiren der Kupferlösung erfolgen muss, so sucht man eine zu grosse Zerkleinerung der Massen möglichst zu vermeiden. Diese Laugegefässe sind oben von etwas grösserem Umfange als unten, damit beim Zusammenrutschen der Erzmassen nicht an den Innenwandungen Risse entstehen, durch welche die Lauge ungenützt hindurchlaufen würde, haben einen mittleren Durchmesser von 3 Meter und eine lichte Höhe von 1,2 Meter. Sie werden gewöhnlich mit 3 Tonnen Erz und 7000 Liter Lauge von 22° B. beschickt. Die erhaltene Kupferlösung wird in Fällgefässen oder in Gerinnen einen Tag lang bei einer Temperatur von 70° C. mit Stücken von Schmiedeeisen in Berührung gebracht und hierdurch das Kupfer metallisch als Cementkupfer ausgefällt, während sich die Lauge gleichzeitig durch Eisenaufnahme regenerirt. Letztere gelangt dann in ein Reservoir, aus dem sie mittelst Injecteurs

oder einer hölzernen Pumpe in die über den Laugegefässen befindlichen Behälter zurückgehoben wird. Ein Zusatz von Kochsalz und das Einleiten von Dampf zur Erzeugung der nöthigen Temperatur macht sie zum Wiederbeginn des Laugengeschäftes geschickt. Ein Theil der Lauge muss, um die immer weitergehende Verdünnung zu verhindern, ständig eingedampft werden. Ist die Lauge neu zu bereiten, so erhält man das nöthige Eisenchlorür durch Auflösen von Eisen in Salzsäure, durch gegenseitige Zersetzung von Eisenvitriol und Kochsalz, durch chlorirendes Rösten von Schwefelkies, Auslaugen desselben und Einlegen von metallischem Eisen in die erhaltene Eisenchloridlösung, oder auf andere Weise. Durch diesen Process bringt man auf den North-Carolina-Werken aus kiesigen Erzen 90 Proc. Kupfer aus.

Ueber das Verhalten von *gold- und silberhaltigen Kupfererzen* im Hunt-Douglas-Processe liegen noch wenig Erfahrungen vor. Handelt es sich nur um Chlorsilber, wie es in Chile häufig der Fall ist, so geht dasselbe ziemlich vollständig mit dem Kupferoxyd in Lösung, zumal, wenn die Hunt-Douglas-Lauge erst mit Kupferchlorür gesättigt ist. In der Fällperiode wird dann aus der Lösung das Silber durch Kupfer und das Kupfer durch Eisen ausgeschieden. Hierauf beruht weiter die Kröncke'sche Methode [1]) der Aufschliessung geschwefelter und antimonialischer Silbererze behufs ihrer späteren Amalgamation, die dem Erfinder in Chile privilegirt ist und von ihm mit gutem Erfolge seit Jahren in Copiapo in Chile ausgeübt wird. (Ein Modell dieser Anlage war auf der Centennialausstellung des Jahres 1876 zu Philadelphia ausgestellt.) Kröncke behandelt die feingemahlenen Silbererze in Freiberger Fässern von etwas abweichender Form mit einer heissen, concentrirten Lösung von Kupferchlorür und Kochsalz, durch welche Antimon und Arsen in lösliche Chlorverbindungen übergeführt und das Silber als Schwefelsilber abgeschieden wird. Letzteres geht dann weiter bei Gegenwart von Quecksilber und Eisen nach den bekannten Vorgängen des Washoeprocesses durch die Form des Chlorsilbers in metallisches Silber über und wird als solches von dem Quecksilber als Amalgam aufgenommen. An Stelle des Eisens werden aber, und das ist eine Haupteigenthümlichkeit des Kröncke'schen Verfahrens, Zink oder Blei oder die Amalgame dieser Körper dem Quickbrei zugesetzt, welche die Zerlegung des Schwefelsilbers energischer fördern. Der Hunt-Douglas-Process ist dagegen in seiner reinen Form auf solche Erze nicht anwendbar, und es bleibt nichts anderes übrig, als an Stelle der oxydirenden, die chlorirende Röstung zu setzen. So geschieht es auch in den *Steward-Reduction works* zu Georgetown. Die Erze werden angekauft und bestehen aus dortiger silberhaltiger Blende mit Bleiglanz und Goldkies, die mit einander gattirt und in einem Fortschaufelungsofen chlorirend geröstet werden. Dieser Röstofen besteht im Wesentlichen aus einer Combination von 3 Herden, zwei unteren und

1) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 112.

einem mitten über denselben und quer zu ihnen gestellten Herd, der mit ersteren communicirt, die Massen vorröstet und an sie zum Fertigrösten abgibt. Alle 3 Stunden wird aus jedem der beiden unteren Herde eine Charge von $1^1/_2$ Tons gezogen, und die Capacität des Ofens in 24 Stunden beträgt also 8 Tons, nebenbei bemerkt auch das tägliche Arbeitsquantum des Werkes. Das Röstgut gelangt in Laugefässern mit Rührwerk, jedes zu 2 Tons Inhalt, in denen es unter ständigem Zuleiten von schwefliger Säure und Wasserdampf mit der Hunt-Douglas-Lauge zusammengerührt wird. Die etwa im Röstofen nicht ganz gelungene Chlorirung der edlen Metalle und des Kupfers wird hierdurch vervollständigt. Das gebildete Kupferchlorür und -Chlorid geht in Lösung. Die Lauge wird abgezogen, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und aus beiden durch Eisen das Kupfer in gewöhnlicher Weise ausgefällt. Der Fassrückstand wird alsdann mit Calciumthiosulfat auf Chlorgold und Chlorsilber weiter ausgelaugt und die erhaltene Lösung nach gleicher Methode, wie auf dem Küstel'schen Werke bei San Francisco, mit Schwefelcalcium weiter behandelt. Ueber die ökonomischen Resultate und das Metallausbringen dieses Processes vermag Ref. nichts Näheres anzugeben. —

Der von C. A. Stetefeldt construirte Röstofen[1]) ist abermals verbessert worden. Die neueste Construktion des Stetefeldtofens[2]) ist folgende: Fig. 1 stellt einen Verticalschnitt des Ofens, Fig. 2 eine Skizze des Fütterapparates dar. *A* ist der Ofenschacht, in welchen das pulverisirte Erz durch den auf den gusseisernen Mantel *B* gestellten Chargirapparat eingeschüttet wird. Dieser Schacht wird erhitzt durch 2 Feuerungen *C*. Der Aschenfall derselben ist mit eisernen Thüren geschlossen, welche eine mit einem Schieber versehene Oeffnung *E* haben, so dass mehr oder weniger Luft unter den Rost gelassen und in Folge dessen mehr oder weniger Hitze erzeugt werden kann. Um eine vollständige Verbrennung der den Feuerraum durch den Spalt *T* verlassenden Gase zu erreichen, ist oberhalb des Gewölbes der Feuerung eine Luftöffnung *U* angebracht, die mit dem Luftkanal *F* in Verbindung steht. Diese Oeffnung liefert auch die zur Oxydation des Schwefels und der unedlen Metalle nöthige Luft. Diese Construktion hat zugleich den Vortheil, dass die Gewölbe des Feuerraums und der Feuerbrücke gekühlt und vor dem Abbrande geschützt werden. Das geröstete Erz sammelt sich im Trichter *K* an und wird in einen eisernen Karren entleert durch Ziehen des Schiebers *L*, der mittelst Friktionsrollen auf Schienen läuft. *N* ist eine Beobachtungsthür, die auch zur Reinigung der Feuerbrücken dient. *O* sind Thüren, um Gezäh einführen zu können, wenn das geröstete Erz sich zusammenballt und an die Wände anhängt. Die Gase und der feine Erzstaub, der einen beträchtlichen Theil der

1) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 117; 1870 p. 92; 1871 p. 101; 1872 p. 141; 1876 p. 156.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 1 p. 5.

Beschickung ausmacht, verlassen den Schacht durch den Kanal *G*. Die Thüren *R* dienen zur Reinigung dieses Kanals, welche bei manchen Erzen etwa einmal monatlich nöthig ist. *D* ist eine Hülfsfeuerung von derselben Construktion, wie die Feuerungen des Schachtes; dieselbe

Fig. 1.

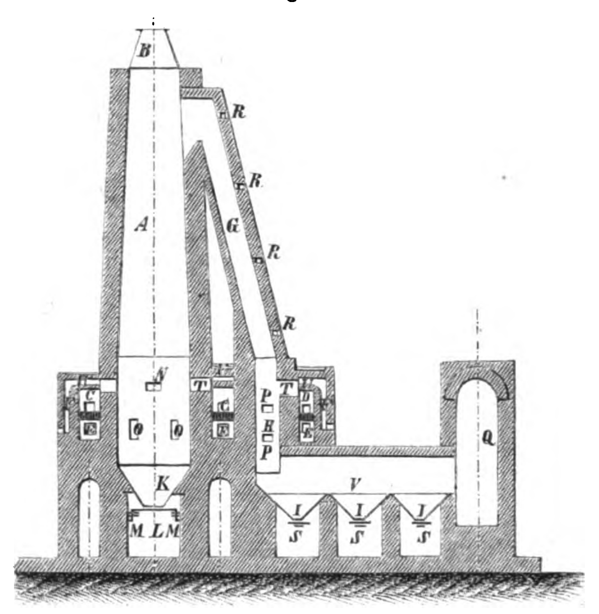


Fig. 2.

dient zum Rösten des durch den Kanal *G* fortgeführten Erzstaubs beim Passiren der Kammer *H*. *P* sind Thüren zur Beobachtung und Reinigung. Der grössere Theil des gerösteten Staubes sammelt sich in der Kammer *V*, welche mit den Entleerungstrichtern *I* versehen ist; aus diesen wird der Inhalt durch Ziehen der Schieber *S* in eiserne Karren gebracht. Der Rest des Staubes wird in einem System von Staubkammern *Q* gesammelt, welche mit einem Schornstein in Verbindung stehen, der zweckmässig 40 bis 50 Fuss höher ist, als der Schacht. Am Ende der Staubkammern befindet sich ein Schieber zur Regulirung des Zuges. Man kann auch den Trockenofen als Staubkammer und die Abhitze des Röstofens zum Trocknen der Erze vor der Zerkleinerung benutzen. Das Feuern des Röstofens ge-

schieht dann an einer Seite und alle Arbeits- und Abzugsöffnungen liegen an der entgegengesetzten Seite.

Der *Fütter-* oder *Chargirapparat* ist, wie erwähnt, dargestellt in Fig. 1. Der gusseiserne Rahmen *A*, der auf die Gicht des Schachtes gestellt wird, ist mit einem Schieber *B* versehen, welcher ausgezogen wird, wenn der Ofen in Thätigkeit ist, dagegen geschlossen, wenn der Chargirapparat ruht oder wenn das Sieb erneuert werden muss. *C* ist ein gusseiserner Rost, auf welchem das gelochte Blech *D* befestigt ist. Letzteres ist aus russischem Eisenblech oder aus Gussstahlblech mit Löchern von $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ Zoll Durchmesser. Ueber dem gelochten Siebe steht ein Rahmen *E*, an dem sich unten ein grobes Drahtsieb *F* (gewöhnlich Nr. 3) aus besonders starkem Eisendraht befindet. Der Rahmen *E* ruht auf Friktionsrädern *G*. Die Vorsprünge *H*, welche die Friktionsräder tragen, können durch Schrauben gehoben oder gesenkt werden, so dass das Drahtsieb *F* dem gelochten Siebe *D* mehr oder weniger genähert werden kann. Die Arme *K* tragen eine excentrische Welle *L*; diese steht in Verbindung mit der Welle *M*, von der aus der Rahmen *E* eine schwingende Bewegung erhält. An den Armen *N* sind transversal stehende Schaufeln *O* befestigt, welche nahezu mit dem Drahtsieb *F* in Berührung kommen und durch die Schraubenmuttern *P* gehoben und gesenkt werden können. Diese Schaufeln schaffen die Erzmasse herbei und vertheilen sie über die Oberfläche des Siebes, wenn der Rahmen *E* in Bewegung ist. Der Trichter *I* erhält das Erz von einem Elevator, welcher durch einen Trichter gespeist wird, in den eine Zerkleinerungsmaschine das Erz fallen lässt. Das Erz wird gewöhnlich durch das Sieb Nr. 40 gesiebt. Mit Hilfe conischer Rollen kann die Geschwindigkeit des Rahmens *E* von 20 bis auf 60 Bewegungen pro Minute verändert werden, wodurch die Menge des dem Ofen zuzuführenden Erzes regulirt werden kann. Bis zu einem gewissen Grade kann dies auch geschehen durch Veränderung des Abstandes des gelochten Siebes *D*, des Drahtsiebes *F* und der Schaufeln *O*. Die maschinellen Einrichtungen zum Chargiren und Herbeischaffen des Erzes sind neuerdings sehr verbessert und vereinfacht, so dass keine schwere und umfangreiche Baulichkeit oben auf dem Ofen erforderlich ist und der Arbeiter mit Leichtigkeit die Erzzufuhr zum Chargirapparat reguliren, sowie diesen in Ordnung halten kann. Aus der vorstehenden Beschreibung geht hervor, dass der Gang des Ofens in der vollkommensten Weise regulirt und jede eintretende Störung sofort leicht beseitigt werden kann. Der Stetefeldt-Ofen ist nach dem Urtheil sachverständiger Techniker in seiner jetzigen Construktion der vollkommenste, wirkungsvollste und ökonomisch vortheilhafteste aller Röstapparate. Er kann sowohl zum oxydirenden wie zum chlorirenden Rösten benutzt werden; zum chlorirenden Rösten von Silbererzen ist er allgemein eingeführt. G. Küstel, eine anerkannte Autorität in der Metallurgie, beschreibt in seiner Abhandlung: „Das Rösten von Gold- und Silbererzen“ den chemischen Process im Stetefeldt-Ofen in folgender Weise: „Nach der alten

oder vielmehr gewöhnlichen Theorie des Röstprocesses in gewöhnlichen Flammöfen nimmt man an, dass Sulfate gebildet werden müssen, ehe das Salz zersetzt werden und die Chloration beginnen kann. Zu diesen chemischen Vorgängen würde mehr Zeit gehören, als wenige Sekunden, was nicht der Fall ist. Sobald Erz und Salz in den Ofen gelangen, entzündet sich jedes Theilchen des Sulfurets in der glühenden Atmosphäre des Ofens, es wird Schwefel frei, der sich mit dem Sauerstoff der Luft zu schwefliger Säure verbindet; das Metall wird zu Oxyd und theilweise direkt zu Chlorid. Die schweflige Säure wird in Berührung mit den Erztheilchen und mit Sauerstoff zu Schwefelsäure. Die Temperatur ist zu hoch, um die Bildung von Sulfaten zu gestatten, so dass die Schwefelsäure auf die rothglühenden Salztheile zu wirken beginnt und das Chlor frei macht. Alle diese Reaktionen vollziehen sich augenblicklich. Der ganze Raum des Ofens ist angefüllt mit glühenden Gasen: mit Chlor, Chlorwasserstoff, schwefliger Säure, Schwefelsäure, Sauerstoff, Dampf, flüchtigen Chloriden unedler Metalle etc.; alle diese wirken mit grosser Kraft zersetzend und neubildend auf die Sulfurete. Chlor zersetzt die Sulfurete direkt und bildet Chlormetalle und Chlorschwefel. Es wirkt auch zersetzend auf vorhandene Oxyde und Sulfate. Chlorwasserstoff thut dasselbe. Metallisches Silber, welches etwa im Erz vorhanden ist, verbindet sich mit dem Chlor. Schwefelsäure zersetzt das Salz und wirkt theilweise oxydirend auf die Sulfurete etc. Betrachtet man nun ein Erztheilchen, das während des Fallens im rothglühenden Zustande gleichzeitig von allen diesen Gasen angegriffen wird, so erscheint die schliessliche Chlorirung unvermeidlich. Je feiner die Erztheilchen, desto vollkommener ist die Chlorirung; aber selbst wenn etwas gröbere Theilchen den Boden nicht vollkommen chlorirt erreichen sollten, so wird die Chlorirung bis zu einem gewissen Grade vollendet in dem am Boden des Ofens sich ansammelnden rothglühenden Haufen, in dem die Entwicklung von Chlor sich fortsetzt.“ Andere Verwendungen des Ofens können sein: Oxydirendes Rösten goldhaltiger Sulfurete als Vorbereitung zur Goldextraktion nach Plattner oder durch Amalgamation; oxydirendes oder chlorirendes Rösten von geschwefelten Kupfererzen als Vorbereitung zu einem der Laugeprocesse; oxydirendes Rösten und Verschlacken von Bleierzen zur Vorbereitung der Reduktion im Schachtofen. Nach passender Veränderung der Ofenconstruktion ist der Ofen zu diesen Zwecken leicht zu verwenden. Bei *Chlorirung von Silbererzen* schwankt der Procentsatz des im Stetefeldt-Ofen chlorirten Silbers nach den Eigenschaften des Erzes und der Sorgfalt der Behandlung des Ofens. Die Menge des chlorirten Silbers beträgt gewöhnlich 87 und 93 Proc.; es wurden jedoch zuweilen bis 97 Proc. chlorirt. Erze, welche ganz oder fast vollständig frei von Schwefel sind, müssen mit 1—2 Proc. Schwefelkies gemischt werden, sonst ist die Zersetzung des Salzes nicht möglich. Oxydirte Erze indess, welche Manganoxyd und Eisenoxyd enthalten und die Sauerstoff abgeben, können mit Erfolg für sich geröstet werden. Die besten Resultate wer-

den erlangt durch Mischen von oxydirten und geschwefelten Erzen, besonders wenn erstere höhere Oxyde von Mangan enthalten, wodurch die Leistungsfähigkeit des Ofens stark vermehrt wird. Die Gegenwart von Kupfer ist der Chlorirung des Silbers sehr günstig und falls das Erz eine hohe Rösttemperatur erträgt, ohne zu sintern, so kann das im oberen Theile des Schachtes gebildete Kupferchlorid vollständig zersetzt werden und man erzielt durch Amalgamation ein sehr gutes Produkt. Als Beispiel führt Verf. die Resultate eines Versuches an, der zu Surprise Valley Mill, Panamint in Californien gemacht ist. Das bei niedriger Temperatur geröstete Erz gab durch Amalgamation eine Silberlegirung von 300 — 400 Feingehalt, und war das beigemengte unedle Metall Kupfer. Als man dasselbe Erz bei hoher Temperatur röstete, war die Legirung fast frei von Kupfer; ihr durchschnittlicher Feingehalt war 980 während 9 Monate. Alle antimonhaltigen Erze werden mit grosser Leichtigkeit gechlort und hat man ein gutes System von Flugstaubkammern, so ist der Silberverlust unmerklich. Dasselbe ist der Fall mit Zinkblende. Silbererze, welche Bleiglanz und andere Bleimineralien enthalten, werden im Stetefeldt-Ofen mit gutem Erfolge behandelt. Das Blei hat indess Neigung niedere Chlorirungsstufen zu bilden. G. Küstel sagt in dieser Beziehung: „Das Zusammenbacken des Erzes während der Chloration kann im Stetefeldt-Ofen nicht stattfinden und es ist daher sehr wahrscheinlich, dass ein höherer Bleigehalt weniger schädlich sein wird, als bei einem andern Röstprocess.“ Dies ist durch die Erfahrung vollständig bestätigt. Der Ofen empfiehlt sich nicht nur durch seine Dauerhaftigkeit, Sparsamkeit im Verbrauch von Brennmaterial, Arbeitskraft und Salz, durch seine Wirksamkeit und die Gleichmässigkeit seiner Resultate, sondern auch durch die Leichtigkeit, mit welcher gewöhnliche Arbeiter in kurzer Zeit den Gang desselben zu controliren lernen. Ueberall, wo der Ofen eingeführt ist, hat sich dies selbst unter den ungünstigsten Umständen erwiesen. —

Das im vorigen Jahresbericht kurz beschriebene (und im Deutschen Reiche patentirte) hydrometallurgische Verfahren der Silber- (und Kupfer)gewinnung[1]) von Drouin ist nun[2]) ausführlicher beschrieben worden. — A. Gaved Phillips[3]) (in Liverpool) liess sich eine Silberextraktion aus Kupferniederschlägen patentiren (E. P. Nr. 3923 v. 24. Okt. 1877). Der Kupferniederschlag, der aus Kupfererzen auf nassem Wege erhalten worden ist, wird mit Kochsalz und Soda gemischt, mit Wasser zu einem Teig angerührt, getrocknet und geröstet. Es entsteht dann Kupferoxyd und Silberchlorid, welches mit heisser Kochsalzlösung (nach Augustin's Methode) ausgelaugt

1) Jahresbericht 1878 p. 182.

2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 13 p. 112; Dingl. Journ. 231 p. 284.

3) A. Gaved Phillips, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 2036; Chem. Industrie 1878 Nr. 12 p. 415; Chem. Zeit. 1879 Nr. 3 p. 32; Chem. Centralbl. 1879 p. 352.

wird. — Cookson[1]) berichtet über Rozan's Process der Entsilberung des Bleies, der im Princip mit Pattinson's Process identisch ist, jedoch wird ein Dampfstrom in das geschmolzene Blei geleitet, welcher einmal mechanisch als Rührer wirkt, das andere Mal chemisch, indem er Antimon, Kupfer, Eisen, Arsen etc. oxydirt und somit das Blei reinigt. — W. A. Dixon[2]) beschreibt die Methoden der Extraktion von Gold, Silber und anderen Metallen aus Pyriten[3]). — Rolland[4]) gab eine detaillirte Beschreibung der Silberhüttenwerke in Colorado (Zugutemachen durch Amalgamation, Zugutemachen auf nassem Wege nach den Processen von Ziervogel, Augustin, Hunt-Douglas etc.). —

W. Ohl[5]) (in Braubach a/Rh.) suchte den Silberverlust beim Abtreiben von Werkblei bis zur Feine von 994—1000 zu ermitteln und weist durch Versuche nach, dass der Abtreibeprocess im grossen deutschen Treibofen, wenn er in demselben bis zur Feine erfolgt, nur mit unbedeutendem Silberverlust verknüpft ist, während man vielfach der entgegengesetzten Ansicht begegnet. Verf. liess zum Abtreiben bestimmtes Reichblei in grossen Zinkentsilberungskesseln einschmelzen und nahm nach dem Abnehmen des Schlickers 6 Proben, die jede einzeln untersucht wurden. Aus den 6 fast nicht differirenden Gehalten wurde sodann das Mittel genommen, der abgehobene Schlicker wurde für sich untersucht und nach dem Einschmelzen im Treibofen nach eingetretener Glättebildung nachgetragen. Es wurden die fallenden Zwischenprodukte gewogen und dabei Proben gezogen.

Das Resultat war: Es wurden verarbeitet

16,762 Kilogrm. Reichblei } mit zusammen 166,544 Kilogrm. Ag
1,544 „ Schlicker } und 1,197 Kilogrm. Au.

Daraus wurden gewonnen 153,944 Kilogrm. Au-haltiges Ag mit 152 Kilogrm. Ag und 1,143 Kilogrm. Au.

Es waren

in dem	800 Kilogrm.	schwer. Abstrich	1,025 Kilogrm. Ag,	0,018 Kilogrm. Au
„ „	2700 „	schweren Herd	4,826 „ „	0,020 „ „
„ „	200 „	schw. Blickherd	4,525 „ „	0,015 „ „
„ „	16,500 „	schweren Glätte	4,125 „ „	—

Zusammen mit obigem Feinsilber 166,514 Kilogrm. Ag, 1,196 Kilogrm. Au

Der Ag-Verlust beträgt hiernach 0,031 Kilogrm. = 0,018 Proc.
der Verlust an Au . . . . . 0,001 „ = 0,083 „

Diese Verluste sind selbstverständlich keine absoluten, da das Silber im Flugstaube sich wiederfindet. — Ueber das Spratzen des

---

1) Cookson, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 999 p. 30.
2) W. A. Dixon, Chemic. News 1878 XXXVIII Nr. 994 p. 281; 995 p. 293; 996 p. 301; 1879 XXXIX Nr. 997 p. 7.
3) A. E. Barclay macht zu Dixon's Arbeit berichtigende Bemerkungen. Vergl. Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1015 p. 204.
4) Rolland, Annales des mines 1878 Livraison 1 p. 182; Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 44 p. 371.
5) W. Ohl, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 31 p. 275; Chem. Zeit. 1879 Nr. 36 p. 515.

Silbers und seine Ursachen geht uns durch Th. Flügger[1]) folgende Notiz zu: Man weiss, dass man das beim Probiren aus Erzen oder Ofenprodukten erhaltene geschmolzene Silber vorsichtig behandeln muss, um das sogenannte Spratzen desselben zu verhüten. Zum Beweise, dass es auf dem Freiwerden des Sauerstoffs nach dem Erstarren des Metalles beruht und nicht, wie einige Theoretiker behaupten, auf der Zusammenziehung der äusseren kälteren Schichten gegen die innere Masse des Metalles, kann man folgenden kleinen Versuch anstellen: 50 Grm. reines Silber werden mit einer Decke von 10 Grm. Boraxglas in einem Tiegel unter der Muffel bei Weissglühhitze (über 1000° C.) während wenigstens einer halben Stunde erhitzt. Der Versuch misslingt häufig, wenn man kürzere Zeit, als hier angegeben, erhitzt. Nach Verlauf der halben Stunde wird der Tiegel aus der Muffel herausgenommen und auf eine kalte Unterlage gesetzt. Bald kann man bemerken, wie das Silber unter der durchsichtigen geschmolzenen Boraxdecke erstarrt, aber das Freiwerden des Sauerstoffs tritt nicht sofort nach dem Erstarren ein und ist verschieden je nach dem Grade des Erhitzens und anderen obwaltenden Umständen. Luftzug und Bewegung des Tiegels muss vermieden werden. Bei einem gelungenen Versuche bildet das Sauerstoffgas in dem weichen und dehnbaren Boraxglase eine Blase von ungefähr Wallnussgrösse. Der Borax erstarrt in Gestalt einer Halbkugel, welche das Gas einschliesst. Nunmehr kann man die gewöhnlichen Proben zur Erkennung von Sauerstoff vornehmen. Ein glimmendes Zündhölzchen, welches rasch durch die dünne Wand der Boraxglaskugel hindurchgestossen wird, entzündet sich sofort mit heller Flamme, wodurch die Gegenwart von Sauerstoff oder Stickoxydulgas erwiesen ist. Durch Stickoxydgas, welches mit Sauerstoff rothe Dämpfe giebt, weist man die Gegenwart des letzteren nach. Zu diesem Zwecke zerdrückt man einige auf obige Weise erhaltene Blasen unter Wasser, fängt das entweichende Gas in einer Glocke auf und leitet Stickoxydgas ein, welches aus Kupfer und verdünnter Salpetersäure dargestellt wird. —

E. Priwoznik[2]) (in Wien) führte eine auch für den Metallurgen sehr beachtenswerthe Arbeit aus über die Reduktion des Chlorsilbers auf elektrolytischem Wege. Bekanntlich erleidet Chlorsilber im Wasser suspendirt oder auch lufttrocken und geschmolzen bei der Berührung mit Metallen (Zink, Eisen, Kadmium) eine Zersetzung, welche an den Berührungsstellen beginnt und von diesen aus allmälig weiter geht. Einer Beschreibung Wilson's[3]) ist zu entnehmen, dass in den Münzwerkstätten der Vereinigten Staaten von Nordamerika das von der Scheidung des Goldes vom Silber herrührende, gut ausgewaschene Chlorsilber noch feucht mit granulirtem Zink zu-

---

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 47 p. 403; 49 p. 418.

2) E. Priwoznik, Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1879 Nr. 35 p. 417; 36 p. 429.

3) Jahresbericht 1855 p. 25.

sammengebracht wird, ohne Zusatz von Säure. Die Reaktion erfolgt sehr lebhaft, und erst wenn sie nachlässt, setzt man Schwefelsäure zu, um das überschüssige Zink zu entfernen. Diese Reduktionsmethode hat jedoch, insbesondere wenn es sich um die Reduktion von Chlorsilber im nichtgeschmolzenen Zustande handelt, den Nachtheil, dass ungelöstes Zink und die fremden Beimengungen desselben, wie Blei, Kupfer, Antimon etc., in das reducirte Silber gelangen und dasselbe verunreinigen. Ein in dieser Weise dargestelltes Silber ergab einen Feinhalt von 972 Tausendtheilen = 97,2 Proc.; es enthielt daher 28 Tausendtheile = 2,8 Proc. fremde Bestandtheile, herrührend von dem zur Reduktion verwendeten Kaufzink. Dieser Uebelstand wäre auch durch die Anwendung von reinem Zink nicht gänzlich beseitigt, weil die Möglichkeit einer Verunreinigung durch vom Silber eingehüllte, ungelöste Theilchen desselben auch dann nicht gänzlich ausgeschlossen ist, wenn man das reducirte Silber mit verdünnter Schwefelsäure auskocht. Uebrigens spricht schon die Kostspieligkeit der chemisch reinen Metalle gegen ihre Benützung zu derartigen praktischen Zwecken. Die Anwendung chemisch reiner Metalle wäre zu umgehen, wenn man das Chlorsilber vorher schmilzt und nach dem Erstarren mit gewöhnlichem Zink und stark verdünnter Schwefelsäure stehen lässt. Das reducirte Silber ist dann eine zusammenhängende, wenig lockere Masse, auf welcher die fremden Beimengungen des reducirenden Metalls liegen bleiben und durch Abspülen mit Wasser leicht zu entfernen sind. Dies setzt aber wieder ein scharfes Trocknen des Chlorsilbers voraus, das namentlich bei grossen Mengen schwierig und zeitraubend ist. Zur Beseitigung dieser Uebelstände hat man einfache galvanische Ketten empfohlen, welche die Reduktion des Chlorsilbers gestatten, ohne dieses mit dem Zink in unmittelbare Berührung zu bringen. Ueber die Dauer und Vollständigkeit der Reduktion bei Benützung dieser, nur für kleine Mengen berechneten Apparate liegen nur dürftige und widersprechende Angaben vor. Bolley zieht die Zersetzung des geschmolzenen und nachher erstarrten, unter verdünnter Schwefelsäure befindlichen Chlorsilbers ohne Zink, mit Anwendung einer Bunsen'schen oder Grove'schen Kette vor. Es muss also ein Trocknen des zu reducirenden Chlorsilbers vorausgehen, so dass also dieses Verfahren länger ist und deshalb für praktische Zwecke auch dort weniger in Betracht kommt, wo eine Batterie beständig zur Verfügung steht. Mit Rücksicht auf die dargelegten Verhältnisse war der Verf. veranlasst, diesem Gegenstande Aufmerksamkeit zu widmen und veröffentlicht nun die bei seinen Versuchen gewonnenen Erfahrungen, weil sie zu einer für grössere Chlorsilbermengen anwendbaren Modifikation der Reduktionsmethode führten, welche geeignet erscheint, auch in Silberhütten, Münzstätten und in jenen technischen Etablissements angewendet zu werden, in welchen noch die mit Verlusten und unsicheren Eventualitäten verknüpfte Reduktion im Feuer üblich ist. Eine poröse, 4 Centim. weite, zur Aufnahme des Zinks bestimmte, cylinderförmige Thonzelle wurde

in eine 10 Centim. weite Silberschale, in welcher sich gut ausgewaschenes Chlorsilber unter Wasser befand, so eingesetzt, dass der Rand der Thonzelle um einige Centim. höher stand als das Niveau der Flüssigkeit in der Silberschale. Nun wurde das in der Thonzelle etwa zur Hälfte unter Wasser befindliche, nicht amalgamirte Zinkblech mit der Silberschale mit Hilfe eines Kupferdrahtes elektrisch verbunden, das Wasser in beiden Gefässen mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und das Element sich selbst überlassen. Die Reduktion zeigte sich zuerst an den, rings an der Schalenwand anliegenden Chlorsilbertheilchen, drang, nachdem die obere Schichte des Chlorsilbers zersetzt war, auch in das Innere vor und war nach circa 30—40 Stunden vollendet. In derselben Zeit konnten mittelst eines in grösseren Dimensionen ausgeführten Apparates Chlorsilbermengen zwischen 80 und 126 Grm. reducirt werden. Selbst bei 350 Grm. Chlorsilber dauerte die Zersetzung in einer 19 Centim. weiten Platinschale und mit einem 8,5 Centim. weiten Thoncylinder nicht länger als $3^1/_2$ Tage, ein Zeitraum, der sich gewiss noch durch Veränderungen im Elemente beträchtlich abkürzen lässt, die geeignet sind, den Leitungswiderstand zu verringern, wie z. B. höherer Grad von Porosität des Thoncylinders, Veränderungen in der Beschaffenheit des flüssigen Leiters, öfteres Reinigen des Zinks von der an seiner Oberfläche abgelagerten Hülle fremder Bestandtheile etc. Wenn die Zersetzung des Chlorsilbers so weit vorgeschritten ist, dass sich durch Umrühren der Masse kein Chlorsilber mehr aufschlämmen lässt, so kommt die Wirkung des elektrischen Stromes an der Zersetzung des flüssigen Leiters zum Vorschein, es entwickelt sich am reducirten Silber Wasserstoffgas. Die fremden Metalle, welche das käufliche Zink stets verunreinigen und gegen dasselbe meist elektronegativ sind, veranlassen beim Eintauchen desselben in verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure das Entstehen von Strömen, welche ein Auflösen des Zinks unter starker Entwicklung von Wasserstoffgas bedingen. Bei den elektrischen Batterien, wo Zink angewendet wird, ist es daher üblich, dasselbe auf seiner Oberfläche zu amalgamiren. Ein Theil des Zinks löst sich dabei im Quecksilber auf, während die fremden metallischen Beimengungen desselben ungelöst bleiben und durch Abreiben mit einem Tuch entfernt werden können. Man hat dann eine homogene Oberfläche von in Quecksilber gelöstem Zink, auf der beim Eintauchen in eine Säure keine Ströme entstehen können, welche ein Auflösen des Zinks bedingen. Um jedoch die Möglichkeit einer Verunreinigung des reducirten Silbers mit Quecksilber gänzlich auszuschliessen und das Verfahren einfach und möglichst wolfeil zu machen, wurde bei allen von dem Verf. angestellten Versuchen das Zink nicht amalgamirt. Die Menge des in Folge seiner heterogenen Beschaffenheit aufgelösten Zinks ist desto geringer, je weniger Säure die Flüssigkeit enthält, in welche es eintaucht. Es schien daher von Interesse, die Zinkmenge zu ermitteln, welche bei dem oben beschriebenen Versuche der Zersetzung des Chlorsilbers erforderlich ist, wenn

nur eine sehr geringe Menge von Säure zugesetzt wird. Dabei wurde festgestellt, dass ein einmaliges Ansäuern der leitenden Flüssigkeit mit nur wenigen Tropfen von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure hinreicht, um die Zersetzung der ganzen, im Apparate befindlichen Chlorsilbermenge zu bewerkstelligen. Bei Anwendung von Salzsäure in so geringer Menge, dass Gasbläschen vom Zink nur spärlich aufstiegen, wurden zur Reduktion von 100 Grm. Chlorsilber einmal 24 Grm., ein zweites Mal 25,6 Grm. Zink verbraucht. Dieselbe Chlorsilbermenge erfordert nach der Gleichung

$$Ag_2Cl_2 + Zn = ZnCl_2 + Ag_2$$

22,7 Grm. Zink. Der Verbrauch an Zink kommt daher unter den dargelegten Verhältnissen der theoretisch erforderlichen Menge ziemlich nahe. Zur Reduktion von noch grösseren Chlorsilbermengen, wie sie in Probirlaboratorien, an Münzstätten etc. in Arbeit genommen werden, hat Verf. seit 1870 einen galvanischen, in unserer Quelle abgebildeten und beschriebenen Apparat in Gebrauch. Die Zusammenstellung des Apparates ist mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft, und wenn die Bestandtheile desselben einmal vorhanden sind, in wenigen Minuten vollendet. In den Münzlaboratorien kann man sich leicht einen Vorrath von den zur Reduktion erforderlichen Zinkstücken durch Eingiessen von geschmolzenem Zink in die zur Herstellung der Zaine (Lingots) benützten Gussformen verschaffen. Um das Zerbrechen der erforderlichen Zinkzaine beim Herausnehmen aus der Gussform zu verhindern, müssen dieselben in der Form bis zu einem gewissen Grad abkühlen, da das Zink, wie bekannt, bei 100° bis 150° geschmeidig, bei 205° aber so spröde ist, dass es sich leicht pulvern lässt. Es genügt aber auch, Blechstreifen aus Zink aufeinander zu legen und an einem Ende mittelst einer Klemmschraube zusammenzuhalten. Vielen Reduktionsmethoden auf nassem Wege wirft man vor, dass es schwer sei, das Chlorsilber vollständig zu reduciren, da Theile desselben durch Einhüllung der Zersetzung entgehen. Als bei des Verf.'s Versuchen, das Chlorsilber in eine graue, lockere Masse verwandelt war, aus welcher bei geschlossener Kette bereits Gasblasen aufzusteigen begannen, wurde eine Probe derselben mit Ammoniak ausgezogen und filtrirt. Im Filtrat waren noch Spuren von Chlorsilber nachweisbar. Ueberlässt man die reducirte Masse der Einwirkung des Stromes noch durch weitere 4 Stunden, so extrahirt Ammoniak aus derselben nur mehr so viel Chlorsilber, dass die Lösung beim Neutralisiren mit Salpetersäure opalisirt. Nach weiteren 8 Stunden liess sich in einer von der Oberfläche der Masse genommenen Probe keine Spur von Chlorsilber nachweisen. Es wurden daher die Silberbleche und der Thoncylinder herausgenommen, die Masse nochmals gut gemischt und abermals eine Probe davon mit Ammoniak behandelt. Nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure trat seltsamerweise wieder starkes Opalisiren ein. Daraus lässt sich folgern, dass die Zersetzung der Masse nur in ihrer unteren Partie noch nicht bis auf die letzten Spuren von Chlorsilber statt-

gefunden hat. Nimmt man aber ein Mischen der Masse durch zeitweiliges Umrühren auch dann noch vor, wenn am Silber bereits Gasentwickelung stattfindet, so ist im reducirten Silber nicht die geringste Spur von Chlorsilber mehr nachweisbar. Diese Erfahrung stellt also fest, dass bei Befolgung der angeführten Vorsichtsmaassregel kein Chlorsilber der Zersetzung entgeht, dass also die Reduktion in der beschriebenen Kette im strengsten Sinne des Wortes eine vollständige ist. Ein solcher Apparat ist bei dem k. k. Hauptmünzamte in Wien, ein zweiter bei dem k. k. General-Probiramte ebendaselbst in Verwendung. Das bei den nassen Silberproben gesammelte Chlorsilber wird durch Decantiren mit Wasser vom Kupfernitrat und Salpetersäure befreit und dann auf die beschriebene Weise reducirt. Hängt dem Chlorsilber noch etwas Kupferlösung an, so ist, da auch diese in der Kette zersetzt wird, das reducirte Silber kupferhaltig. Mit dem einen dieser beiden Apparate sind im Ganzen 112 Kilogrm. Chlorsilber zersetzt worden. Dabei betrug das auf einmal in Arbeit genommene Quantum beiläufig 1,5 Kilogrm. Die nach dem Trocknen und Schmelzen des reducirten Silbers ausgeführten Proben ergaben einen Feingehalt von 999—1000 Tausendstel. Ein Apparat kann bei fortgesetzter Thätigkeit in einem Jahre 50—60 Kilogrm. Silber liefern. Dem entsprechen 66—79 Kilogrm. Chlorsilber, eine Menge, welche mindestens das Dreifache von jener beträgt, welche während eines Jahres im Wiener Münzlaboratorium zur Reduktion gelangt, selbst wenn die Silberausmünzung bis zum Maximum der Leistung gesteigert wird. Ein weiterer Vortheil ist bei der galvanischen Reduktion hervorzuheben. Bringt man nämlich in letztere gereinigtes Chlorsilber, so gewinnt man das Silber in chemisch reiner Form. Das durch Reduktion desselben in der Kette erhaltene Silberpulver wird von der Flüssigkeit durch Abgiessen getrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen, dann mit stark verdünnter Schwefelsäure erwärmt und durch Dekantiren und mehrmaliges Ueberschütten mit Wasser von der Hauptmenge anhängender Schwefelsäure und Chlorzinklösung befreit. Endlich bringt man es auf ein Sieb aus Porcellan, Steingut oder Kupfer, dessen innere Fläche mit Filtrirpapier oder Leinwand bedeckt ist und süsst es mit heissem Wasser vollkommen aus. Da man das Feinsilber bei den Proben nicht als Pulver, sondern in Stücken braucht, so muss es getrocknet und geschmolzen werden. Man hat das metallische Silber bereits in einem kleinen Volumen und kann sich eines verhältnissmässig kleinen Tiegels bedienen. Dasselbe Princip, welches den beschriebenen Verrichtungen zu Grunde liegt, nämlich die galvanische Verbindung von Zink mit Chlorsilber bei Vermeidung ihrer unmittelbaren Berührung, finden sich auch bei der Batterie von Pincus, dann bei jener von Warren de la Rue und Hugo Müller und bei dem Apparate von Leibius[1]) angewendet. Letzterer wurde in wenig veränderter Form auch

1) Jahresbericht 1873 p. 157.

von E. Heurteau[1]) beschrieben und dient in den Münzwerkstätten zu Sydney und Melbourne zur Zersetzung des beim Feinen des Goldes mittelst Chlorgas erhaltenen Chlorsilbers. Das in Platten gegossene Chlorsilber kommt in *u*-förmig umgebogene Blechstücke aus Kupfer, welche mit einer Reihe von Zinkblechen zu einem elektrischen System verbunden werden, das in einen rektangulären, mit Seesalzlösung gefüllten Holzbottich eintaucht. Die Silberchloridplatten werden in schwammige Platten metallischen Silbers verwandelt, die mit angesäuertem Wasser und zuletzt mit reinem Wasser ausgekocht, in einem Graphittiegel geschmolzen und in Barren gegossen werden. —

C. A. M. Balling[2]) empfiehlt die direkte Silbertitrirung im Bleiglanze nach der Methode von Volhard[3]). Hierzu bediente man sich bisher ausschliesslich der Cupellationsprobe, welche den Besitz eines Muffelofens voraussetzt. Das Volhard'sche Verfahren gestattet die direkte Titrirung. Je nach dem Silbergehalte des Bleiglanzes werden 2 bis 5 Grm. desselben in fein gepulvertem Zustande mit dem drei- bis vierfachen Gewichte eines aus gleichen Theilen Soda und Salpeter bestehenden Flusses in einer Porcellanreibschale innig gemengt, das Gemenge in einen entsprechend grossen Porcellantiegel gebracht, derselbe bedeckt und über einer Lampe bis zum Schmelzen des Tiegelinhaltes erhitzt, nach erfolgtem Schmelzen die Masse aber mit einem Glasstabe gut umgerührt. Man lässt dann erkalten und bringt den Tiegel in eine zum Theil mit Wasser gefüllte Abdampfschale, worin man die Schmelze aufweichen lässt, die aufgeweichte zerfallene Schmelze wird dann aus dem Tiegel in die Schale gefüllt, dieselbe über der Lampe erwärmt und die wässerige Lösung abfiltrirt. Den auf dem Filter gut ausgewaschenen Rückstand spült man dann in dieselbe Porcellanschale zurück, setzt verdünnte Salpetersäure hinzu und dampft zur Trockne, den trocknen Rückstand aber nimmt man in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser auf, erwärmt über der Lampe, filtrirt in einen Kolben, wäscht mit heissem Wasser gut nach, lässt das Filtrat im Kolben abkühlen, setzt Ferrisulfat oder Eisenalaun hinzu und titrirt. Als Titerflüssigkeit benützt man eine Zehntel-Rhodan-Ammoniumlösung, indem man 0,70 bis 0,75 Grm. des Salzes in einem Liter Wasser löst und auf eine Silberlösung von bekanntem Gehalte derart stellt, dass 1 Cubikcentim. der Rhodansalzlösung genau 1 Cubikcentim. der Silberlösung entspricht; die letztere wird hergestellt, indem man 1 Grm. chemisch reines Silber in Salpetersäure löst und diese Lösung auf ein Liter verdünnt. Ein Cubikcentim. derselben enthät 1 Milligrm. Silber. — J. Herz[4]) (in Jena) prüfte (im Laboratorium von E. Reichardt) die

1) Jahresbericht 1875 p. 183.

2) C. A. M. Balling, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1879 Nr. 25 p. 325; Chemic. News 1879 XL Nr. 1029 p. 78; Chem. Zeit. 1879 Nr. 30 p. 412; Chem. Centralbl. 1879 p. 490.

3) Jahresbericht 1874 p. 102; 1877 p. 105; 1878 p. 184.

4) J. Hertz, Archiv d. Pharm. 1879 XI Heft 4 p. 322.

Volhard'sche Silberprobe[1]) und fand sie allen Anforderungen entsprechend. —

R. Böttger[2]) machte auf der Naturforscherversammlung in Cassel 1878 Mittheilung über Herstellung von Silberschwamm. Um ein dem Goldschwamm, wie ihn die Zahnärzte zum Plombiren der Zähne benutzen, ähnliches Silberpräparat zu bekommen, erhitzte Verf. etwas weinsaures Silber auf einem Platin- oder Kupferbleche über der Bunsen'schen Lampe und erhielt so eine aufgeblähte schwammige Masse von metallischem Silber. Mit diesem Präparate plombirte Zähne wurden der Versammlung vorgelegt. —

Gold.

B. Rösing[3]) beschreibt die Goldscheidung (Affination)[4]) zu Lautenthaler Hütte (Oberharz). Es werden dort die güldischen Silber verarbeitet, welche durch das Verschmelzen amerikanischer Erze in Altenau und Lautenthal, sowie den Zuschlag von Okerschen Extraktionsrückständen bei den Oberharzer Schmelzprocessen erfolgen. Die bei der Goldscheidung vorkommenden Operationen sind folgende:

a) Lösen des Silbers. Abends Einsatz von 4 Ctr. Silber mit 6 Ctr. Schwefelsäure von 66° B. und 2 Ctr. etwas verbrannter, schon einmal gebrauchter Säure aus dem Bleikasten *C* (Fig. 3), welche jedoch den Kessel ziemlich stark angreift, in den gusseisernen Kessel *A* (Fig. 3) und Fig. 4 u. 5 (*dd* nach vorn geneigte Bleche zur Abführung des Inhalts des Kessels bei einem etwaigen Platzen desselben in den Kasten *b*), Erhitzen des bedeckten Kessels am andern Morgen, wobei sich Silber innerhalb 10—12 Stunden als Sulfat löst, die gebildete schweflige Säure durch *e* (Fig. 3) in die Esse entweicht, mitgerissene Sulfattheilchen im Russ sich absetzen und aus diesem in längeren Zeiträumen durch Auswaschen im Filtrirgefäss *M* (Fig. 3) wieder gewonnen werden können. Ein zu starkes Schlämmen verhütet man wol durch Zusatz kalter Säure aus *C*.

b) Reduktion des Silbersulfates. Erkaltenlassen, Ausschöpfen der Flüssigkeit mit kupfernen Kellen von 10 Centim. Durchmesser und 10 Centim. Tiefe vom unlöslichen Rückstande behufs besseren Absetzens zunächst in einen Bleikasten, Abgiessen aus demselben in den Kessel *B* (Fig. 3 u. 4), Versetzen mit kaltem Wasser oder schwachen Arbeitslaugen bis zum Sinken der Temperatur auf 75°, wobei innerhalb 2 Stunden das Silbersulfat fast vollständig als schwach gelblicher käsiger Schlamm sich abscheidet, hierauf die geklärte Flüssigkeit in den Bleikasten *C* (Fig. 3) übergefüllt wird, aus welchem sie später wieder in

1) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 102; 1877 p. 105; 1878 p. 184.
2) R. Böttger, Mittheil. auf der Naturforscher-Versammlung in Cassel 1878.
3) B. Rösing, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 27 p. 239.
4) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 177.

den Lösekessel gebracht wird. Ueberfüllen des von Säure möglichst befreiten Silbersulfatschlammes mittelst kupferner cylindrischer Gefässe von 30 Centim. Höhe und 32 Centim. Durchmesser in den mit Blei ausgeschlagenen Holzkasten *H* (Fig. 3 und Fig. 6), Eingiessen von Wasser, portionenweises Zufügen von Eisen, wenn die vorhergehende Portion

Fig. 3.

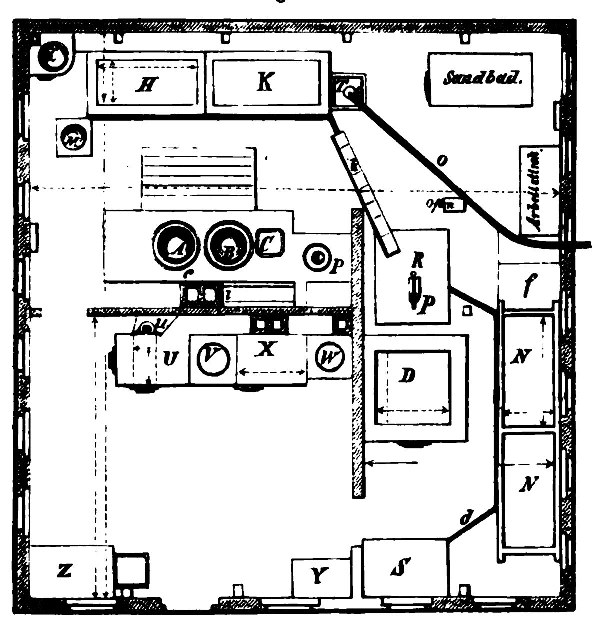
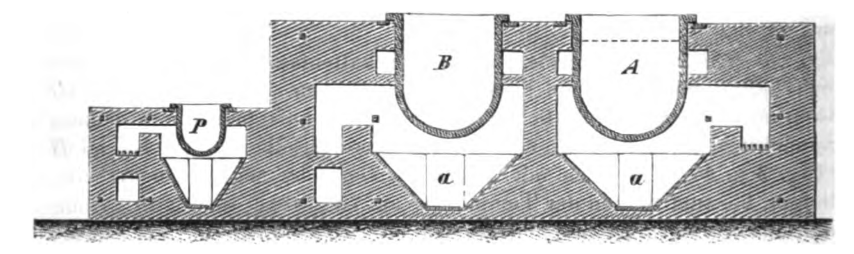


Fig. 4.



jedesmal gelöst ist unter Umrühren mit hölzernen Schaufeln von 1,72 Meter Länge mit 0,34 Meter langer und 0,13 Meter breiter Schaufel, vorsichtiger Zusatz kleiner Mengen Eisen beim herannahenden Ende der Reduktion (nach 2 bis 3 Stunden), oder Einhängen desselben in die Flüssigkeit, damit kein Eisen im Silber bleibt, auch wol Zusatz von etwas Kupfervitriol zum Weglösen etwa zurückgebliebenen Eisens, was

aber nicht nöthig, wenn man den Fortgang der Umsetzung mittelst der Chlorreaktion verfolgt. Kasten *K* (Fig. 3 u. 6) zur Aufnahme noch irgend wie gold- und silberhaltiger Flüssigkeiten, namentlich der Waschwasser aus *M* und *T* (Fig. 3), welche nach dem Klären gelegentlich nach *H* oder *B* übgeschöpft werden, um dort das zur Reduktion, resp. Ausfällung nöthige Wasser zu liefern; zeitweilige Reduktion des Silbers aus dem in *K* sich absetzenden Schlamme durch Eisen. Nach Zersetzung alles Silbersulfates Abziehen des Schlammes nach der etwas höher liegenden Seite *v* des Kastens *H*, Abführen der etwa 20° zeigenden Eisenvitriollösung mittelst eines Bleihebers, dessen trichterförmig erweitertes kürzeres Rohrende mit Leinwand zu-

Fig. 5.

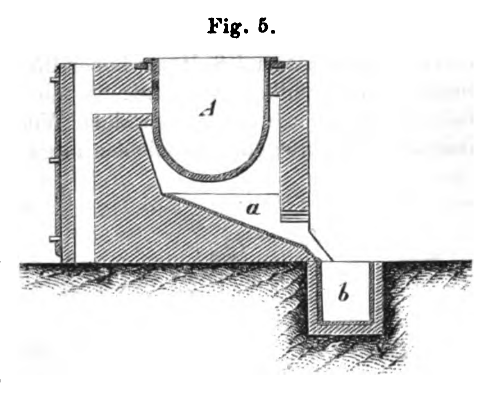
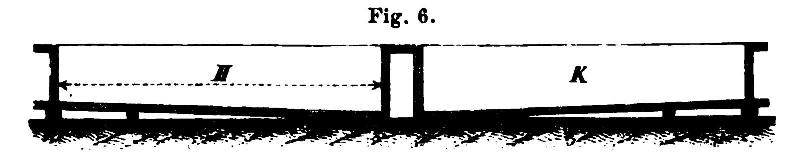


Fig. 6.



gebunden ist und in einem Bleiteller (Fig. 15 und 16) steht, in das Gerenne *g* (Fig. 3) und durch dieses in das Bassin *R*.

c) Reinigen und Schmelzen des Silbers. Einbringen des Fällsilbers in einen durchlöcherten kupfernen Filtrirkessel *M* (Fig. 3 und Fig. 7), auf dessen Boden Leinwand gelegt und in den noch eine 4 Millim. starke Bleischale mit 1,5 Centim. weiten Löchern gesetzt ist; Auslaugen mit heissem Wasser aus dem eisernen Kessel *Q* (Fig. 3), bis Lakmuspapier und Blutlaugensalz keine Reaktion mehr geben, Ableiten des in den Bleikasten *q* (Fig. 7) gelangenden Waschwassers, so weit es noch nicht völlig rein ist, durch ein fast 3 Meter langes, 16 Centim. und 15 Centim. tiefes, mit Blei ausgeschlagenes Holzgerenne in den Bottich *R*; Comprimiren des ausgelangten Silbers in der bei *Y* (Fig. 3) aufgestellten hydraulischen Presse (Fig. 7), indem der Tisch *n* mit der den Silberschlamm enthaltenden Muffe *m* unter den Stempel *f* gedrückt wird, wobei das ausgepresste Wasser durch einen angehängten Lederschlauch in einen unterstellten Eimer fliesst, worin sich mitgerissene Metalltheilchen absetzen. *h* Haken, welcher beim höchsten Stande des Tisches unter den vorspringenden Rand der Muffe gebracht wird, wodurch letztere sammt dem Silberkuchen in ihrer Stellung gehalten wird, wäh-

rend man den Tisch *n* wieder herabsinken lässt. Auf ihn stellt man nun einen Eisenteller *r*, hebt *n* wieder in die Höhe, der Rand von *r* greift unter *m* und schiebt die Muffe in die Höhe, wodurch der Silberkuchen auf *r* zu stehen kommt und von diesem nach abermaligem Senken des Tisches frei abgenommen werden kann. — Zerschlagen des etwa 12 Centim. hohen Silberkuchens mit Hammer und Meissel, Erhitzen bis zur hellen Rothglut in der cylindrischen Muffel *U* (Fig. 3), an ihrem einen Ende mit dem 1,8 Meter hohen Blechschornstein *u* in Verbindung, Schmelzen des Silbers mit wenig Salpeter zur Vermeidung des Spratzens beim Erkalten in dem zweiförmigen Windofen *V* (Fig. 3) in 4—5 Ctr. fassenden Thontiegeln, Ausgiessen in gusseiserne auf der mit Feuerung

Fig. 7.

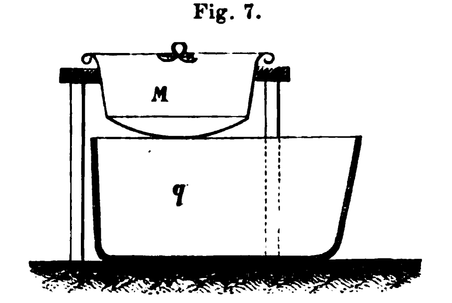
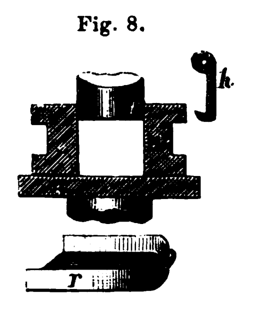


Fig. 8.

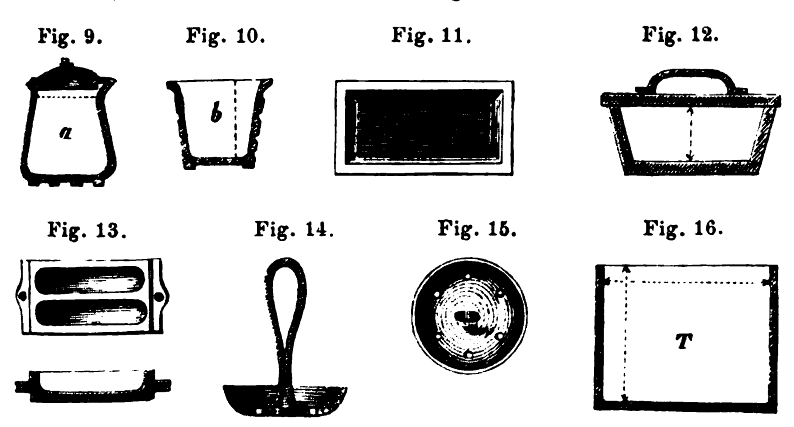


versehenen Platte *X* stark angewärmte Formen (Fig. 12 und 13), Bedecken derselben und Abgabe des 30—40 Kilogrm. schweren Barrens in den Handel.

d) Verarbeitung der vitriolhaltigen Laugen. Abführen der noch feine Silbertheilchen enthaltenden Laugen in dem mit Scheidewänden versehenen Gerenne *k* (Fig. 3), dessen letzte Abtheilung Kornblei enthält, in das Bassin *R*, Emporheben der klaren Flüssigkeit mittelst Injektors *p* in die bleierne Eindampfpfanne *D*, Einkochen der Lauge daselbst unter Sättigung der freien Säure durch eingebrachtes Knopfblech, Ueberfüllen der concentrirten Lauge in mit Blei ausgeschlagene Holzkästen *NN* (Fig. 3) behufs Auskrystallisiren von Eisenvitriol, Ausschlagen und Aufbewahren desselben auf dem mit einem Bleibleche bedeckten Platze *S*, von wo die anhaftende Mutterlauge durch das Gerinne *d* in das Bassin *R* zurückfliesst. Der in der Eindampfpfanne *D* und in den Krystallisirgefässen sich ansammelnde Schlamm wird in dem mit Bleiblech ausgeschlagenen Raume *f* aufbewahrt und gelegentlich beim Erzschmelzen zugesetzt.

e) Reinigung und Schmelzen des Goldes. Auskochen des Goldes, welches sich von meist 4 Chargen in Mengen von etwa 6,5—7 Kilogrm. im Kessel *A* (Fig. 4) angesammelt hat, nochmals mit 66grädiger Schwefelsäure, Ausfüllen desselben nach dem Abkühlen mit cylindrischen Kupfergefässen in den Bleikasten *T* (Fig. 3 und 16), Zuführung von Dampf aus dem Rohr *O* und etwas Wasser zum Auflösen bei-

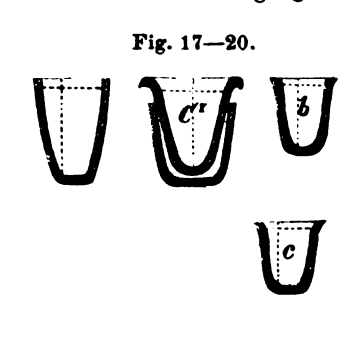
gemengter Sulfate von Blei und Silber, ferner von wasserfreien in concentrirter Säure unlöslichen Eisen- und Kupfersalzen, Abhebern der Laugen mit Glashebern in Porcellanschalen, dann nach Absatz mitgerissener Goldtheilchen in den Bottich K, abermaliges Kochen des in den kleinen gusseisernen Kessel P (Fig. 4) aus T (Fig. 16) gebrachten Goldes mit Schwefelsäure von 66° B., Wiederholung dieser Procedur nach dem Erkalten, Aussüssen des Goldschlammes, bis sich keine Silberreaktion mehr zeigt, Zurückgehen der erfolgenden Laugen in den Lösekessel A, Auflösen des Goldes von 920 Tausendstel Feine in dem Porcellangefässe a (Fig. 9) mit Königswasser, Erhitzen im Sandbade zum Auflösen des Goldes, Abhebern der von Chlorsilber geklärten Goldlösung in ein Porcellangefäss b (Fig. 10), Absetzenlassen, Zurückheben nach a, wo bei allen diesen Operationen eine sorgfältide Auswaschung stattfindet, Zusatz von Eisenvitriollösung im Ueberschuss zur Fällung



des Goldes, welche beendigt ist, wenn der Ueberschuss von Eisensulfat eine mit lebhafter Gasentwicklung verbundene Zersetzung der Salpetersäure bewirkt, welche Reaktion mit Eisenchlorür nicht eintritt; mehrmaliges Auswaschen des Goldes durch Decantiren mit heissem Wasser, Klärenlassen der Flüssigkeit im Gefässe c' (Fig. 18), Trocknen des Goldpulvers, wenn das Waschwasser mit Ammoniak keine Eisenreaktion mehr giebt, in grossen Porcellanschalen von etwa 44 Centim. Weite auf dem Sandbade, Schmelzen im 2förmigen Windofen W (Fig. 3) im hessischen Tiegel unter einer Decke von Potasche und Mehl zu kleinen etwa $1^1/_2$ Kilogrm. schweren Stücken, von denen 3 zusammen in Graphittiegeln im Windofen eingeschmolzen und in eine eiserne mit Oel ausgestrichene Form (Fig. 13) zu Barren von 4—5 Kilogrm. Gewicht ausgegossen werden. Der Thontiegel a (Fig. 17) dient zum Einschmelzen von Silber b (Fig. 19) hessischer Tiegel und Graphittiegel c (Fig. 20) für Gold. Den hessischen Tiegel, in welchem das Gold durch Schmelzen auf ein geringeres Volum gebracht werden soll, zerschlägt

man, während die anderen Tiegel mehrmals zum Schmelzen benutzt werden. Die zerschlagenen Tiegel, die Schlacken vom Silberschmelzen und andere reiche Abgänge werden in den Kästen *z* und *Z* (Fig. 3) aufbewahrt und gelegentlich durch Pochen, Verwaschen und Zuschlagen beim Abtreiben aufgearbeitet. Das Chlorsilber von der Behandlung des Goldschlammes mit Königswasser wird nochmals mit Königswasser gekocht, durch Eisen und Schwefelsäure zerlegt, das abgeschiedene Silber geschmolzen und in dem Lösekessel *A* mitzugesetzt. Im Jahre 1876 brachte man aus göldischem Silber aus: 103,948 Proc. Gold und 99,952 Proc. Silber. Das Plus im Ausbringen an Gold hat seinen Grund weniger in der Ungenauigkeit der Probe, als in dem Modus der bei Berechnung der docimastischen Ergebnisse vorgenommenen Abrundung. —

Fig. 17—20.



H. v. Jüptner[1]) beschreibt eine Goldsilberscheidung bei Anwendung von Zink. Zusammenschmelzen der Legirung mit der 5—8fachen Menge Zink unter einer Colophoniumdecke auf einem Bunsen'schen Brenner, Auflösen in Salpetersäure, Decantiren des Goldes, Trocknen und Wägen, Bestimmung des Silbers in der Lösung maassanalytisch mit Kochsalzlösung unter Anwendung von chromsaurem Kali als Indicator. Bei Anwesenheit von Zinn oder Platin: Lösen des ausgeschiedenen Goldes in Königswasser, Fällen der Platinmetalle durch Ammoniak oder Salmiak, Austreiben des freien Chlors durch Kochen, Reduktion des Goldes mit einer gemessenen Menge von schwefelsaurer Eisenoxydulammoniaklösung von bekanntem Gehalt, Titriren des Eisenoxydulüberschusses mit Chamäleon und Berechnung des Goldes aus der Menge des zur Reduktion desselben verbrauchten Eisenoxyduls. Diese Probe ist so genau als die Feuerprobe, spart aber an Zeit und Brennmaterial.

Erhard und Schertel[2]) führten eine Untersuchung aus über die Schmelzpunkte von Goldsilber- und Goldplatinlegirungen. Derartige Legirungen sind von Prinsep für pyrometrische Zwecke vorgeschlagen und seitdem öfters und namentlich von Plattner zu diesem Zwecke benutzt worden. Eine nochmalige genaue Bestimmung der Schmelzpunkte erschien von Nutzen. Die Temperaturen wurden mittels eines Porcellanluftthermometers gemessen. Den Schmelzpunkt des Goldes fand man bei 1075° C., also niedriger als bisher angenommen wurde. Ausserdem ergab sich noch eine Reihe anderer Zahlen, welche sich gut an die neueren Messungen von

1) H. v. Jüptner, Zeitschrift für analyt. Chemie 1879 p. 104; Berg- und hüttenm. Zeit. Nr. 21 p. 187.

2) Erhard und Schertel, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 38 p. 128; Chem. Centralbl. 1879 p. 357.

J. Violle[1]) anschliessen, der mit dem Porcellanluftthermometer den Schmelzpunkt des Silbers zu 954°, auf calorimetrischem Wege den des Platins zu 1779° fand, so dass mit Zuhülfenahme dieser zwei Zahlen eine Tabelle aufgestellt werden konnte, welche die Schmelzpunkte der Legirungen von Silber und Gold und von Gold und Platin enthält und in abgekürzter Form folgendermaassen lautet:

Legirung	Schmelzpunkt	Legirung	Schmelzpunkt	Legirung	Schmelzpunkt	Legirung	Schmelzpunkt
Ag	954°	20Ag80Au	1045°	70Au 30Pt	1255°	30Au 70Pt	1535°
80Ag20Au	975	Au	1075	60 „ 40 „	1320	20 „ 80 „	1610
60 „ 40 „	995	90Au 10Pt	1130	50 „ 50 „	1385	10 „ 90 „	1690
40 „ 60 „	1020	80 „ 20 „	1190	40 „ 60 „	1460	Pt	1775

Die Ungenauigkeit der vorstehenden Zahlen, die bis auf die für das Silber geltende auf 5° abgerundet sind, dürfte nach Angabe der Verff. 20° nicht überschreiten.

Die jährliche Gold- und Silberproduktion schätzt Feer-Herzog im Durchschnitt von 1876 und 1877 wie folgt:

α) Gold

	Millionen Mark
1. Britische Colonien	
a. Australisches Festland	190
b. Neuseeland und andere Inseln	40
c. Britisch Columbien	4,8
d. Neu-Schottland und Canada	0,8
2. Vereinigte Staaten	180
3. Mexiko	4,4
4. Columbia und Venezuela	12,6
5. Französisch Guyana	9,8
6. Brasilien	5,6
7. Russisches Reich	104
8. Ungarn	4
9. Afrika	8
10. Andere Länder	4
Summe	568

β) Silber

	Millionen Mark
1. Vereinigte Staaten	160
2. Mexiko	120
3. Columbia	2
4. Peru und Bolivia	8
5. Chili	12
6. Argentinien	2,4
7. Russland	2
8. Deutschland (aus inländischen Erzen)	22,4
9. Oesterreich-Ungarn	6,4
10. Spanien	9,6
11. Grossbritannien	2,4
12. Norwegen	0,8
13. Griechenland, Italien, Frankreich und andere Länder	4
Summe	352

1) Jahresbericht 1878 p. 183.

Nach dem letzten Jahresbericht des kürzlich verstorbenen Direktors der Vereinigten Staaten-Münze in Washington, Linderman[1]), betrug die Produktion an Edelmetallen in den Vereinigten Staaten im J. 1877/78:

	Gold Doll.	Silber Doll.	Summe Doll.
Californien . .	15,260,679	2,373,389	17,634,068
Nevada . . .	19,546,513	28,130,350	47,676,863
Colorado . . .	3,366,404	5,394,940	8,761,346
Montana . . .	2,260,511	1,669,635	3,930,144
Idaho	1,150,000	200,000	1,350,000
Utah	392,000	5,208,000	5,600,000
Arizona	500,000	3,000,000	3,500,000
Neu-Mexiko . .	175,000	500,000	675,000
Oregon	1,000,000	100,000	1,100,000
Washington . .	300,000	25,000	325,000
Dakota	3,000,000	—	3,000,000
Oberer See . .	—	100,000	100,000
Nord-Carolina .	150,000	—	150,000
Georgia . . .	100,000	—	100,000
Andere Gegenden	25,000	25,000	50,000
	47,226,107	46,726,314	93,952,421

Nach Linderman's Ansicht ist die Goldproduktion Californiens mindestens 2,500,000 Doll., die von Colorado 500,000 Doll. höher als angegeben, so dass die gesammte Goldproduktion der Vereinigten Staaten auf mindestens 50,226,000 Doll. zu veranschlagen ist. —

Kupfer.

Fr. Bode[2]) (in Hannover) bringt eine Zusammenstellung der hydrometallurgischen Processe der Kupfergewinnung so vollständig, wie sie bisher die deutsche metallurgische Literatur nicht besass. Die höchst verdienstvolle Arbeit (von der eine Sonderausgabe gewiss jedem Inhaber einer technologischen und metallurgischen Bibliothek sehr erwünscht gewesen wäre) zerfällt in folgende Abschnitte: I. Versetzung des Kupfers in lösliche Form: a) durch Wasser, b) durch Säuren, c) durch Chloriren, d) durch Ammoniak; II. Auslaugen der löslichen Kupfersalze; III. Behandlung der Kupferlaugerei: a) Beseitigung der Verunreinigungen, b) Entsilberung der Laugen; IV. Ausfällung des Kupfers: a) durch Eisen, b) durch Schwefelwasserstoff, c) durch Kalk; V. Behandlung der Produkte und Rückstände: a) Produkte (Cementkupfer, Schwefelkupfer, Kupferoxyde, Kupfervitriol, *purple ore*), b) Condensation der Röstgase, c) Rückstandslaugen (theilweise Regeneration des Lösungsmittels, Nebenfabrikationen); VI. Anwendung der Elektrolyse in der Metallurgie des Kupfers. — H. Doetsch[3]) (in London) extrahirt Kupfer aus seinen Erzen hydro-

1) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 102.
2) Fr. Bode, Dingl. Journ. 231 p. 254, 357 und 429.
3) H. Doetsch, Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 294; Chem. Zeit. 1879 Nr. 32 p. 448.

metallurgisch auf folgendem (längst bekannten und vielfach bereits angewendetem. D. Red.) Wege. Bei Verarbeitung eines Erzes, das etwa 2 Proc. Kupfer und 45 Proc. Eisen enthält, verwendet man etwa 10 Proc. des Erzgewichtes Salzsäure des Handels, zu der im Verhältniss von 1 : 5 Mangansuperoxyd hinzugefügt wird. Statt Mangansuperoxyd können auch die Manganrückstände von Chlorkalkwerken gebraucht werden. Vor der Verwendung der Säure lässt man bis zur Sättigung Chlorgas hindurchstreichen und fügt ebenfalls bis zu 20 Proc. der Mischung Eisenchlorid hinzu. Das rohe Erz wird nun pulverisirt und mit der Säuremischung in Gefässe gebracht. Bei fortwährendem Umrühren und Erhitzung mittelst Dampf durch einen doppelten durchbohrten Boden pflegt nach etwa 7 Tagen das Kupfer gelöst zu sein. Sollte sich die Lösung des Kupfers darüber hinaus verzögern, so setzt man eine geringe Menge Salpetersäure oder Natriumnitrat zu. Die Lösung wird nun abgezogen und, wenn edle Metalle enthaltend, diese durch metallisches Kupfer und darauf das Kupfer durch metallisches Eisen gefällt. Die Lösung kann nun durch Zufügung frischer Säure auf ihre ursprüngliche Stärke gebracht und von Neuem benutzt werden. — Gurlt[1]) beschreibt eine neue Methode der Kupfergewinnung aus kupferarmen Schwefelkiesen. Während die fälschlich Henderson'scher Process genannte Chlorationsmethode für abgeröstete kupferhaltige Schwefelkiese, welche von Becchi und Haupt 1856 herrührt und von Schaffner verbessert ist, in England, Duisburg, Oker etc. gute Resultate giebt, so werden in der Provinz Huelva in Spanien Kiese mit $1^1/_2$—$2^1/_2$ Proc. Kupfer im Freien abgeröstet und das entstandene Kupfersulfat ausgelaugt, wobei man den Schwefel verliert und die benachbarte Vegetation auf weite Strecken schädigt. Verf. hat nun günstige Versuche angestellt, die rohen Kiese mit Kochsalz und Schwefelsäure bei Zutritt von Luft feucht zu erhalten, wobei in denselben, wie es bei der Röstung stattfindet, sich Chlorkupfer erzeugt, welcher Process, wenn er sich im Grossen bewährt, den nicht mehr lebensfähigen alten verdrängen würde. Das Löslichmachen des Kupfers in rohen Kiesen durch Besprengen mit Kochsalzlösung oder mit Salzsäure und Liegenlassen an der Luft ist schon früher empfohlen [2]); Kochsalz und Säure zusammen wirken ohne Zweifel energischer, als jedes für sich. Diese neue Methode wird auf der Duisburger Kupferhütte mit gutem Erfolge ausgeführt, indem schon nach 10—14 Tagen die Hälfte des ganzen Kupfergehaltes in Chlorid übergeführt war, was um so rascher geht, jemehr Chlorkupfer bereits vorhanden, weshalb es sich empfiehlt, zum Anfeuchten die Laugen von der Fällung des Kupfers durch Eisen zu verwenden. — André [3]) (in Ehrenbreitstein) liess sich

1) Gurlt, Berggeist 1878 Nr. 55; Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 50 p. 428.
2) Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1879 Nr. 4; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 21 p. 188.
3) André, Dingl. Journ. 233 p. 381; Chem. Zeit. 1879 Nr. 26 p. 351.

ein Verfahren zur Herstellung von Metallen und Metallverbindungen auf elektrolytischem Wege patentiren (D. R. P. Nr. 6048 vom 1. Novbr. 1877). Die Verarbeitung von Nickelsteinen, Speisen oder unreinen Nickel-, Kobalt- und Kupferverbindungen auf reine Metalle erfordert folgende Maassnahmen. Die Rohmaterialien werden in Form von Platten oder Granalien als Anoden am Leitungsdraht befestigt und, wenn nur Kupfer auf den Kathoden, wozu man Kupfer- oder Kohlenplatten benutzen kann, niedergeschlagen werden soll, in ein saures Bad von verdünnter Schwefelsäure eingehängt. Das gleichzeitig in Lösung gehende Nickel wird aus saurer Lösung nicht gefällt. Die Lösung besteht schliesslich aus Nickelvitriol mit wenig Eisen. Man scheidet nun durch Zusatz von Ammon und Eindampfen das Eisen als flockigen Niederschlag von Eisenoxydhydrat ab, entfernt dasselbe durch Decantiren oder Filtriren und verdampft die Lauge bis zur Krystallisation. Aus der genannten Nickelvitriollauge kann man das Nickel auf elektrolytischem Wege metallisch abscheiden. Wenn zwei oder mehrere Metalle getrennt niedergeschlagen werden sollen, wie z. B. beim Scheiden von Gold, Silber, Kupfer unter sich oder von sonstigen Beimengungen, so bringt man zwischen Anode und Kathode einen Rahmen an, der wasserdicht an den Wänden schliesst und zweiseitig bespannt ist mit zwei Stück Baumwollentuch oder zwei durchlässigen Membranen. Der Raum zwischen den beiden Membranen ist mit Kupfergranalien, Abfällen etc. gefüllt. Es wird nun unter der Einwirkung des Stromes Kupfer und Silber an der Anode gelöst, während Gold etc. ungelöst zurückbleiben. Auf dem Wege zur Kathode wird das Silber beim Passiren des Rahmens auf den Kupfergranalien niedergeschlagen, während sich das Kupfer an der Kathode absetzt. — A. Schottky[1]) untersuchte die Kupfererze des Distriktes Aroa in Venezuela. — Ueber die Kupferwerke in kaukasischem Russland machte C. Schnabel[2]) Mittheilung. —

J. Hollway's Schmelzprocess für Schwefelmetalle bei beschleunigter Oxydation und ohne Brennmaterial[3]) wurde von Fr. Bode[4]) geschildert. Durch dieses, der Beachtung in jeder Hinsicht würdige Verfahren soll das Kupfer aus kupferarmen Schwefelkiesen auf trockenem Wege ohne Anwendung von Schmelzkohle gewonnen oder wenigstens soweit concentrirt werden, dass das Produkt eine grössere Fracht bis zu den Hütten, welche, im Besitz billiger Kohlen, es mit Vortheil weiter verarbeiten können, ertragen kann. Die Versuche, die von Hollway im Grossen angestellt sind, wurden in

1) A. Schottky, Dingl. Journ. 229 p. 561.

2) C. Schnabel, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 10 p. 77; 15 p. 127; 16 p. 133.

3) J. Hollway, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 18 p. 151. (Eine ausführliche Schilderung des Hollway'schen Processes nach englischen Quellen lieferte ferner Ferd. Dietzsch, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 19 p. 157.)

4) Fr. Bode, Dingl. Journ. 232 p. 433; Chem. Zeit. 1879 Nr. 31 p. 431.

folgender Weise ausgeführt. Die kupferhaltigen Kiese wurden zuerst im Kupolofen mit Koks niedergeschmolzen und das erhaltene Monosulfuret beim Abstechen in eine Bessemerbirne laufen gelassen; die geschmolzene Masse wurde sodann verblasen; auf diese Art und Weise werden dann ein Theil des Schwefels, etwas Eisen, das in die Schlacke geht, und geringe Mengen von andern Metallen entfernt. Die vorgegangenen Veränderungen sind am besten aus folgenden Analysen ersichtlich.

	α) *Rohstein*		β) *Concentrirter Stein*	
	I.	II.	I.	II.
Fe	59,62	60,30	57,10	56,05
Cu	3,52	3,25	15,85	16,59
Zn	1,52	1,88	0,84	0,48
Pb	0,79	0,81	0,22	0,31
As	0,06	0,05	0,04	0,03
Mn	0,21	0,20	0,22	0,20
Al_2O_3	0,15	Spur	0,11	0,13
CaO	0,28	0,34	0,34	0,16
MgO	0,27	0,32	0,34	0,25
S	33,10	32,50	21,96	23,47
SiO_2	0,15	0,30	2,00	1,10
O und Verlust			0,98	1,23

Bei dem Processe wurden die Birnengase sowol spektroskopisch, als auch auf gasanalytischem Wege untersucht [1]). (Im Principe ist Hollway's Verfahren durchaus nicht neu, da schon 1869 Fr. Kupelwieser [2]) Versuche, einen Kupferstein in einer kleinen Versuchsbirne, passend zur Aufnahme von 2 Tonnen Roheisen, zu concentriren, ausgeführt hat. D. Red.) John Hollway [3]) giebt von seinem nach ihm benannten Process eine genaue Beschreibung und der kürzlich auf den Kupferwerken von Cammell in Penistone in einem Bessemerconverter ausgeführten Versuche [4]). —

H. Hesse [5]) (in Olpe) erfand ein neues Verfahren des Raffinirens von Kupfer [6]). Bei dem gewöhnlichen Kupferraffinirverfahren im Flammofen wird das Metall unter Luftzutritt eingeschmolzen, um die fremden Beimengungen zu oxydiren und sie entweder als flüchtige Oxyde zu verjagen oder dieselben durch Aufnahme von Kieselsäure aus dem Herdmaterial des Ofens als Silicat zu entfernen. Gleichzeitig bildet sich aber auch Kupferoxydul, und der Zweck des nach Entfernung der Schlacken beginnenden „Zähepolens" mittelst

1) Vergl. Galbraith, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1018 p. 238.
2) Jahresbericht 1869 p. 136.
3) John Hollway, Chemic. News 1879 XL Nr. 1024 p. 13.
4) Simonin erstattet der *Académie des sciences* in Paris einen ausführlichen Bericht über den Hollwayprocess. Vergl. Monit. scientif. 1879 Nr. 449 p. 526.
5) H. Hesse, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 19 p. 164; Dingl. Journ. 232 p. 187; Chem. Zeit. 1879 Nr. 14 p. 166; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 171.
6) Vergl. C. Th. Böttger's (in Eisleben) Mittheilungen, Jahresbericht 1876 p. 189.

grüner Baumstangen unter einer Holzkohlendecke ist, dieses Oxydul zu reduciren. Wird das Polen zu weit getrieben, so tritt das sogenannte „Ueberpolen" ein, ein Zustand, in dem das Kupfer zu jeder Verarbeitung untauglich ist, indem bei reineren Sorten, welche bis 0,25 Proc. Arsen und 0,15 Proc. Blei enthalten können, deshalb, weil die beim Ueberpolen stattfindende Gasabsorption den Zusammenhang der einzelnen Moleküle hindert, bei einer Ausplattung des Metalls, sei es warm oder kalt, unganze Stellen entstehen müssen. Aus diesem überpolten Kupfer soll aber ein ganz vorzügliches, zu jeder Bearbeitung taugliches Fabrikat dargestellt werden können, durch ein Verfahren, auf welches Hesse ein Patent (D. R. P.) erhielt. Danach wird dieses Kupfer sehr stark erhitzt, was in $^1/_4$ Stunde geschehen ist, und in diesem überpolten Zustande schnell in eine Form gegossen, welche aus einem eisernen mit Lehm ausgeschlagenen Mantel besteht. Nachdem die Form mit dem flüssigen Metalle gefüllt ist, wird auf dieselbe ein eiserner Deckel aufgesetzt, der mit einem Knierohr und einem Auslassrohr versehen ist. Durch das Knierohr lässt man, auf gewöhnliche Weise mittelst Säure aus Kalkstein dargestellte, *Kohlensäure einströmen* und bis zur oberflächlichen Erkaltung des Kupfers wirken [1]). Die Kohlensäure vertreibt die absorbirten Gase, ohne selbst vom Kupfer zurückgehalten zu werden. Das so erhaltene Kupfer lässt sich in Rothglühhitze und im kalten Zustande ohne Fehlstellen ausplatten und zeichnet sich nach Angabe des Patentinhabers, auch wenn es aus Kupfer mittlerer Qualität, wie z. B. den meisten deutschen Kupfern, dargestellt ist, durch eine ganz ausserordentliche Weichheit, Zähigkeit und Dichtigkeit aus, und zwar so sehr, dass die deutschen Sorten, auf diese Weise behandelt, mit den besten russischen und nordamerikanischen conkurriren können. Während nach dem bisherigen Verfahren des Kupferraffinirens das „Ueberpolen" nachtheilig wirkte, muss nach Hesse's Verfahren gut überpolt werden, um das schädliche Kupferoxydul zu reduciren. Die alsdann durch das Ueberpolen absorbirten Gase werden mit Kohlensäuregas entfernt. Gleichzeitig mit den anderen Gasen vertreibt auch die Kohlensäure die schweflige Säure, so dass das „Steigen" des Kupfers beseitigt ist. Kupfer, welche beim Ausgiessen deutlichen Geruch nach schwefliger Säure verriethen, stiegen nicht in den Formen und war, so lange der Kohlensäurestrom auf das flüssige Metall wirkte, diese Säure fortwährend wahrnehmbar. — C. Rössler [2]) (in Darmstadt) macht Mittheilungen über die Verwendung des Phosphorkupfers bei der Kupferraffination. Vor drei Jahren berichtete Hampe [3])

1) In seinen Beiträgen zur Metallurgie des Kupfers — Jahresbericht 1874 p. 127 — sagt W. Hampe u. A.: „Kohlensäure wird nicht absorbirt und treibt durch Diffusion z. B. Wasserstoffgas aus, veranlasst also dichte Güsse".

2) C. Rössler, Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1879 XXVII p. 14; Dingl. Journ. 233 p. 48; Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 44 p. 370; 1879 Nr. 16 p. 139.

3) Jahresbericht 1876 p. 207.

über einen auf der Saigerhütte bei Hettstedt ausgeführten Raffinationsversuch, welchem die Idee zu Grunde lag, dem zähe gepolten Raffinade eine seinem Sauerstoffgehalte entsprechende Menge Phosphor zuzusetzen, um damit, bauend auf dessen energische Reduktionsfähigkeit, ein an Sauerstoff freies oder doch wenigstens an Sauerstoff sehr armes Kupfer zu erzielen. Den gehegten Erwartungen entsprach der Erfolg, indem das so erhaltene Metall einen Grad von Zähigkeit und Dehnbarkeit besass, wie solches auf dem gewöhnlichen Wege des Polens allein nicht erreichbar ist. Die hier gemachten Erfahrungen konnten späterhin bestätigt werden durch einen von A. Lismann [1]) in gleichem Sinne unternommenen Versuch, zu welchem man sich des amorphen Phosphors bediente, während bei ersterwähntem Versuche gewöhnlicher Stangenphosphor zur Anwendung kam. Allerdings hat die Anwendung des freien Phosphors, welche Vorsichtsmaassregeln auch hierbei beobachtet werden mögen, eine Reihe von Unzuträglichkeiten im Gefolge, welche das Verlangen rege machen, sich an Stelle dessen eines Phosphorkupfers von bekanntem Gehalte zu bedienen, welch letzteres jetzt vielfach behufs Einführung des Phosphors in die Bronzelegirungen benutzt wird. In der That, nach einem Berichte von W. Weston [2]) ist dasselbe bereits seit einer Reihe von Jahren in den Chatham Dockyards im Gebrauche und zwar, wie sich daselbst ausgesprochen findet, mit grossem Erfolge. Die Vorzüge, welche die Anwendung des Phosphorkupfers gegenüber der des freien Phosphors gewähren musste, hebt der Verf. als folgende hier hervor: 1) Bei der Einführung des Phosphorkupfers in das flüssige Metall verbrennt kein Phosphor auf Kosten des Sauerstoffes der Luft; es wird somit dessen ganze Menge seiner eigentlichen Bestimmung, nämlich der Reduktion des vorhandenen Kupferoxyduls, zugeführt. 2) Die Möglichkeit, diejenige Menge Phosphorkupfer im Voraus genau bemessen zu können, welche zur Wegnahme einer gegebenen Menge Sauerstoff erforderlich ist. 3) Der Ausschluss jeglicher dem Arbeiterpersonale erwachsenden Gefahr oder Belästigung. 4) Die Bequemlichkeit hinsichtlich der Art und Weise der Einführung. Andererseits erschien die Frage der Beantwortung werth, in wie weit der erforderliche Kostenaufwand im Einklange steht mit den erwähnten Vorzügen, wie mit dem erzielten Erfolge überhaupt, insbesondere aber, ob das im Handel vorkommende Phosphorkupfer in dieser Hinsicht eine Verwendung gestattet. Auf eine dieserhalb von dem Verf. ausgegangene Anregung hat Carl Schreiber in Burbach bei Siegen die Ausführung eines solchen Versuches auf seiner Hütte gestattet und damit die Gelegenheit zu Beobachtungen geboten, über welche Verf. referirt. Nach Hampe entsteht bei der Einwirkung von Phosphor auf Kupferoxydul metallisches Kupfer und Phosphorsäure, wonach 31 Th. (1 Aeq.) Phosphor im Stande sind, 40 Th. (5 Aeq.) Sauerstoff zu entfernen. Dies

1) Jahresbericht 1878 p. 203.
2) Philos. Magazine IV p. 542.

bedarf insofern einer Berichtigung, als sich nicht Phosphorsäureanhydrid, sondern Kupferoxydulphosphat bildet. Denn führt man in geschmolzenes oxydulhaltiges Kupfer Phosphor in der Form von Phosphorkupfer ein (was bekanntlich geschehen kann, ohne dass eine Verbrennung des Phosphors im gewöhnlichen Sinne des Wortes erfolgt), so beobachtet man nichts von einer Ausströmung weisser Dämpfe, welches dann doch der Fall sein müsste; dagegen erscheint sofort auf der Oberfläche eine höchst leichtflüssige Schlacke, welche sich bei dem Erkalten des Metalles in Gestalt eines braunrothen Glases ablöst. Dasselbe besteht aus Kupferoxydulphosphat und enthält auf 1 Mol. Kupferoxydul 1 Mol. Phosphorsäure. Es muss somit dem in Rede stehenden Vorgange durch die folgende Gleichung Ausdruck verliehen werden: $6\ Cu_2O + 2\ P = 10\ Cu + Cu_2P_2O_6$, wonach also 31 Th. Phosphor die Entfernung von 48 Th. Sauerstoff zu bewirken vermögen. Durch einen quantitativ ausgeführten Versuch konnte dies ausserdem bestätigt werden. Eine gewogene Menge oxydulhaltigen Kupfers, dessen Gehalt an Sauerstoff man zuvor genau ermittelt hatte, wurde in einem Tiegel unter Zuleitung eines Kohlensäurestromes — behufs Abhaltung der Luft — geschmolzen, darauf eine ebenfalls gewogene Menge Phosphorkupfer von bekanntem Gehalte hinzugefügt und nun das Ganze nach sorgfältigem Umrühren in eine eiserne Form gegossen. Die Menge des zugesetzten Phosphorkupfers war eine solche, dass sie etwa das doppelte von der betrug, welche zur Reduktion des vorhandenen Kupferoxydules ausgereicht hätte, der Rest des Phosphors somit in dem Kupfer verbleiben musste. Die Wägung der sorgfältig gesammelten Schlacke, sowie die Bestimmung des in dem Kupfer verbliebenen Phosphors ergab nun solche Zahlen, welche fast genau mit denen zusammenfielen, die man auf Grundlage obiger Gleichung im Voraus berechnet hatte. Zu dem Raffinationsversuche diente ein Cementkupfer, welches, wie die Untersuchung ergab, frei war von Blei, Wismuth und Antimon, nach den bisherigen Erfahrungen also zu einer Behandlung mit Phosphor geeignet war. Um eines nicht allzu grossen Aufwandes an Phosphorkupfer zu bedürfen, war beabsichtigt, die Desoxydation des übergaren Raffinades zunächst bis zu einem gewissen Punkte durch das gewöhnliche Polen zu bewirken, dann aber den Process durch den Zusatz des Phosphorkupfers zu beendigen, wobei die Menge des letzteren nach dem Sauerstoffgehalte einer Probe bemessen war, welche man bei einer früheren Beschickung während des nämlichen Stadiums der Gare genommen hatte. Das in dem Raffinirofen befindliche Kupfer, dessen Menge etwa 1700 Kilo betrug, wurde, wie erwähnt, zunächst in der herkömmlichen Weise gepolt. Als eine herausgenommene Probe zeigte, dass derjenige Punkt der Gare eingetreten war, welchen man erreicht zu haben wünschte, wurde das Phosphorkupfer hinzugefügt; dessen Menge betrug 9 Kilo bei einem Gehalte von 11,7 Proc. Phosphor. Die Einführung geschah in 5 einzelnen Portionen, welche man an ebenso viele möglichst von einander entfernt liegende Stellen des

flüssigen Metalles brachte, worauf das Ganze mittelst einer mit Lehm überzogenen eisernen Krücke gut umgerührt wurde. Nach Aufschichtung einer Holzkohlendecke wurden endlich Thür sowie sämmtliche Zugöffnungen des Ofens geschlossen. Die nun nach einiger Zeit aus dem Ofen geschöpfte Probe zeigte eine völlig veränderte Beschaffenheit gegen diejenige betrachtet, welche man vor dem Zusatze des Phosphorkupfers genommen hatte. Während diese nach dem Meisselhiebe durch wenige nach einer Richtung geführte Hammerschläge kurz abbrach, konnte die andere erst dann zum Bruche gebracht werden, nachdem man sie zu wiederholten Malen nach beiden Richtungen umgebogen hatte. Mit einem Worte, dieselbe besass einen Grad von Zähigkeit, welcher geradezu erstaunlich war. Ihr Bruch war feinzackig, von lachsrother Farbe und seidenartigem Glanze, wie der des chemisch reinen Kupfers, im Gegensatze zu dem Bruche der anderen Probe, welcher sich von dem des gewöhnlichen Handelsraffinades nicht unterschied. Zugleich sei hierbei noch bemerkt, dass auch eine gegen das Ende des Ausschöpfens genommene Probe durchaus von der nämlichea Beschaffenheit war. Das späterhin bei einer Temperatur von 18° ermittelte specifische Gewicht beider Proben ergab für die Probe vor dem Zusatze des Phosphorkupfers 8,731 und nachher 8,906. Nach alledem liess sich also wol behaupten, dass der Phosphor seine Schuldigkeit gethan hatte. Von besonderem Interesse erschien nun die Bestimmung des in beiden Proben enthaltenen Sauerstoffes. Dieselbe geschah durch Ermittelung des Gewichtsverlustes, welchen die hieraus bereiteten Feilspäne beim Glühen im Wasserstoffstrome erlitten. Hierbei fand man für die Probe vor dem Zusatze des Phosphorkupfers 0,190 und nachher 0,042 Proc., wobei erwähnt sein mag, dass der bei der letzten Probe gefundene Gewichtsverlust wol ganz oder zum Theil auf Rechnung eines darin noch vorhandenen Phosphorgehaltes gesetzt werden muss. Der in der ersten Probe gefundene Gehalt an Sauerstoff zeigte, dass die durch das Polen bewirkte Desoxydation noch nicht so weit vorgeschritten, als angenommen war, und hiernach die zur Beseitigung jenes Sauerstoffgehaltes erforderliche Menge Phosphorkupfer eigentlich nahezu das doppelte hätte betragen müssen von der, welche man in Wirklichkeit zugesetzt hatte. Dies erschien um so auffallender, als nichts desto weniger der Phosphor seine volle Wirkung ausgeübt hatte. Es musste somit noch ein anderer Faktor vorhanden gewesen sein, welcher hier seine Mitwirkung ausübte, durch welchen es möglich wurde, die durch den Phosphor begonnene Reduktion zu vollenden. Als ein solcher konnte kein anderer angesehen werden, als das bei der Einwirkung des Phosphors auf das Kupferoxydul entstandene Kupferoxydulphosphat, welches auf der gesammten Oberfläche des flüssigen Metalles in Gestalt zahlloser Tröpfchen verbreitet war. Es erschien nicht als unmöglich, dass die in dem Ofen herrschenden Zustände solcher Art waren, dass dieses unter dem Einflusse der hohen Temperatur, der glühenden Holzkohlen wie der stark reducirenden Flamme eine

Reduktion recht wol erleiden konnte, wonach das so regenerirte Phosphorkupfer im Stande war, von Neuem seine Wirkung zu thun. Dass eine solche Reduktion unter den obwaltenden Umständen in der That möglich war, konnte durch den folgenden Versuch bewiesen werden, bei welchem die nämlichen Bedingungen, wie sie innerhalb des Raffinirofens vorhanden sein mussten, im Kleinen nachgeahmt waren. In einem Tiegel wurde Kupfer unter Zusatz einer gewissen Menge der erwähnten Schlacke geschmolzen, hierauf die Oberfläche mit einigen Holzkohlen bedeckt und nun durch den durchbohrten Deckel ein Strom von Leuchtgas eingeführt. Nachdem der Tiegel während einiger Zeit einer heftigen Weissglühhitze ausgesetzt war, wurde der Inhalt desselben ausgegossen, wobei sich zeigte, dass die Schlacke fast vollständig verschwunden war. Die spätere Untersuchung des Kupfers aber ergab, dass sich nahezu die ganze Menge des in der Schlacke enthaltenen Phosphors diesem mitgetheilt hatte. Es lag nun der Gedanke nicht fern, ob nicht die nämliche Menge Phosphorkupfer, oder wol eine noch geringere ausgereicht hätte, den gesammten Sauerstoffgehalt des übergaren Raffinades zu beseitigen, oder mit anderen Worten, ob nicht die nämliche Wirkung erzielt worden wäre, wenn man das Polen ganz unterlassen hätte. Ein solcher Versuch ist nicht angestellt worden. Indessen, in Anbetracht seiner Wichtigkeit bedarf es, sagt der Verf., wol nur dieses Hinweises, um hiermit eine Anregung dazu gegeben zu haben.

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, dass die Menge des dem Raffinade zuzusetzenden Phosphorkupfers in einer nothwendigen Beziehung zu dessen Sauerstoffgehalt eigentlich nicht zu stehen hat, vielmehr dass die erforderliche Minimalmenge durch die Praxis ermittelt werden muss. Wie hoch dieselbe auch gegriffen werden muss, so viel scheint aus dem Gesagten zur Genüge hervorzugehen, dass es eine Grenze nicht überschreiten dürfte, welche der Verwendung des Phosphorkupfers in ökonomischer Beziehung ein Hinderniss in den Weg legt. Rechnet man hierzu den Umstand, dass die von den Gussstücken abspringende Schlacke innerhalb des Ofens wieder Reduktionsfähigkeit erlangt, so ist einleuchtend, dass damit, so weit dieselbe überhaupt gesammelt werden kann, der Verbrauch an Phosphorkupfer sich noch weiter einschränken lässt. Der Verf. hebt zum Schlusse die hier erörterten Punkte nochmals hervor. Die Wirkungsweise des Phosphors innerhalb des Raffinirofens ist keine ausschliesslich desoxydirende, sondern zugleich eine vermittelnde. Seine Aufgabe ist in das flüssige Metall unterzutauchen, den dort aufgenommenen Sauerstoff an die Oberfläche zu führen und ihn dort an die Holzkohle abzugeben. Sobald das Metall aus dem Ofen in die Formen geschöpft wird, schützt es das Metall vor der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft so lange, bis es selbst in Form von Cuprophosphat auf der Oberfläche sich ausgeschieden hat. —

Die Reinigung des Schwarzkupfers wird seit einiger

Zeit auf Elkington's Werken[1]) (in England) auf elektrolytischem Wege vermittelst Wilde's Maschine ausgeführt, während man sich auf dem Continente der Gramme'schen Maschine bedient. Das in Formen abgelassene Schwarzkupfer wird in Gestalt von Platten in ein Säurebad gebracht und dort mit dem positiven Pol verbunden. Der negative Pol besteht aus dünnem Kupferblech. Bei geschlossenem Strome löst sich das Schwarzkupfer, während sich auf dem negativen Pole reines Kupfer niederschlägt und die im Bade unlöslichen Unreinigkeiten zu Boden sinken. Ist der negative Pol hinreichend dick geworden, so nimmt man das Blech ab, glüht und walzt, oder schmilzt dasselbe ein und giesst das Kupfer in Blöcke. Nach der Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe beginnt diese Methode der Kupferraffination in Deutschland Aufnahme zu finden. Dieselbe steht bereits in Hamburg, Mansfeld und Oker etc. in Anwendung. An letzterm Orte, wo man bisher versuchsweise mit einer kleinen Gramme'schen Maschine arbeitete, soll eine kräftigere Maschine aufgestellt werden, um die Versuche fortzusetzen und bei günstigem Ausfall das Verfahren betriebsmässig einzuführen. —

Wilkes[2]) (in Birmingham) liess sich Verbesserungen in der Raffinirung des Kupfers patentiren (E. P. Nr. 3297 vom 21. August 1878). Der Patentinhaber behandelt das unreine Kupfer in geschmolzenem Zustande mit einer Mischung von gebranntem Kalk und Kupferoxyd oder gebranntem Kalk und Eisenoxyd oder Manganoxyd, und zwar 1 Gewichtstheil Kupferoxyd auf 3 Th. gebrannten Kalk, oder 1 Th. Eisenoxyd oder Manganoxyd auf 2 Th. gebrannten Kalk. Auf eine Charge von 7—8 Tonnen geschmolzenes Kupfer bringt man 150 Kilogrm. einer der obengenannten, fein gepulverten Mischungen und rührt gut um. Darauf schliesst man den Ofen und steigert die Temperatur, bis die gebildete Schlacke, die das vorher in dem Kupfer gewesene Antimon, Zinn, Arsen etc. enthält, abgeschäumt werden kann. Der Process wird so lange wiederholt, bis die Proben ein vollständig reines Kupfer ergeben. Die etwa 30 Proc. Kupfer enthaltende Schlacke wird entweder mit reducirenden Agentien geschmolzen und das erhaltene metallische Kupfer in Kuchen gegossen, oder sie wird mit Kupfersulfid in dem Verhältniss eingeschmolzen, dass das Produkt etwa 50 Proc. Kupfer enthält. Nachdem die Schlacke abgeschäumt ist, giebt man auf 4 Tonnen der Charge eine Mischung von 100 Kilogrm. Kupferoxyd und 200 Kilogrm. Soda zu. — Zum Schweissen des Kupfers[3]) empfiehlt man neuerdings[4]) das rothglühende Metall mit einem Gemisch von Borax und Natriumphosphat zu bestreuen und dann sofort unter den Hammer zu bringen[5]). —

---

1) Industrie-Zeitung 1878 p. 451.
2) Wilkes, Chem. Zeit. 1879 Nr. 36 p. 513.
3) Jahresbericht 1868 p. 118; 1872 p. 190; 1876 p. 195.
4) Polytechnic Review 1878 V p. 261; Dingl. Journ. 230 p. 88.
5) Obige alte und bewährte Vorschrift rührt von Ph. Rust her. Vergl. Jahresbericht 1868 p. 118.

Im Laboratorium des k. k. General-Probiramtes in Wien wurde Kupfer[1]) von der Georgshütte der oberungarischen Waldbürgerschaft von M. Lill untersucht:

Kupfer	98,850
Eisen	0,007
Nickel	0,090
Kobalt	0,005
Wismuth	0,030
Blei	0,006
Arsen	0,195
Antimon	0,398
Silber	0,030
	99,611

Preisausschreiben.

Die auf den Hütten der Mansfeld'schen Gewerkschaft bei Eisleben etc. verhütteten Kupferschiefer enthalten neben Kupfer, Silber und anderen Metallen auch 1 bis 5 Proc. Zink. Dieses Metall zu gewinnen ist bis jetzt nicht gelungen. Die Mansfeld'sche Oberberg- und Hütten-Direktion in Eisleben setzt daher einen Preis von 5000 Mark für die Auffindung einer Methode, die die Gewinnung des im Kupferschiefer enthaltenen Zinks ermöglicht, unter folgenden Bedingungen aus: Die vorgeschlagene Methode darf die Haupt aufgabe der Verhüttung der Kupferschiefer — die Gewinnung von Kupfer und Silber — und die für Gewinnung dieser Metalle angewandten Hüttenarbeiten nicht beeinträchtigen; sie muss vom Erfinder praktisch auf den Mansfelder Hütten eingeführt werden und zwar in einer Weise, dass ein direkter in Zahlen nachweisbarer pecuniärer Gewinn erwächst; Preisbewerbungen mit gehörig motivirten Vorschlägen sind bis zum 1. Oktober 1879 bei der genannten Direktion einzureichen. —

Kupfer- und andere Legirungen.

Ueber die Phosphorbronze und ihre Verwendung liegen neue Mittheilungen von H. de Ruolz und A. de Fontenay[2]) vor. Seit Beginn des Jahres 1853 haben die Genannten, indem sie gegen Künzel[3]) polemisiren, die Phosphormetalle technisch zu verwenden gesucht. Wegen seiner grossen Verwandtschaft zu allen Metallen, namentlich den gewöhnlichen, schien ihnen der Phosphor geeignet, die Schmelzung der Legirungen zu erleichtern und dieselben homogener zu machen. Es ergab sich auch, dass der Schmelzpunkt der schwerschmelzbaren Legirungen durch einen Phosphorzusatz bedeutend herabgezogen wurde, sodass an Brennmaterial erspart wurde und in Folge des dünnflüssigen Zustandes der geschmolzenen Legirung schärfere Güsse erhalten wurden. Seit den ersten Versuchen wurde als Träger des Phosphors zur Einführung in die Legirungen das Kupfer benutzt, das ja an sich schon einen Bestandtheil der meisten technisch verwendeten Legi-

1) Jahrbuch der k. k. Bergakademie zu Leoben 1879 XXVII p. 191.
2) H. de Ruolz und A. de Fontenay, Monit. scientif. 1878 Nr. 444 p. 1365; Industrie-Blätter 1879 Nr. 8 p. 64; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 13.
3) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 195; 1877 p. 172.

rungen bildet. Das Phosphorkupfer ist auch eine sehr beständige Legirung und das Kupfer bleibt mit einem hohen Phosphorgehalt auch bei sehr lang andauernder Schmelzung verbunden. Das Phosphorkupfer wird in Graphittiegeln hergestellt, die 8 bis 10 Schmelzungen aushalten und in 24 Stunden 10 bis 12 Kilogrm. liefern. Der Preis des Phosphorkupfers mit 9 Proc. Phosphor stellt sich auf höchstens 4 Mark pro Kilogrm. Verwendet werden Kupferdrehspäne aus dem Lokomotivbau oder speciell dazu hergestellte Hobelspäne von bestem Kupfer; dieselben müssen so regelmässig wie möglich, weder zu fein noch zu grob sein. Der Phosphor wird als Phosphormasse (saures Calciumphosphat von syrupartiger Consistenz, mit $^1/_5$ seines Gewichts Kohle gemengt und zur Dunkelrothglut erhitzt) eingeführt. Der gewöhnliche Satz pro Tiegel ist folgender:

$9^3/_4$	Kilogrm.	Kupferdrehspäne,
6	„	Phosphormasse,
$^3/_4$	„	Holzkohle,
$1^1/_2$	„	erschöpfte Phosphormasse von einer frühern Operation
18	Kilogrm.	

Das Ganze wird innig zusammengemengt und so in den Tiegel gebracht, dass es denselben vollständig ausfüllt. Das am Morgen entzündete Feuer wird langsam und allmälig zu der Temperatur gesteigert, die dem teigigen Schmelzzustand des Kupfers entspricht; in diesem verbindet sich das Kupfer am leichtesten und vollständigsten mit dem Phosphor, der sich aus dem Tiegelinhalt entwickelt. Auf derselben Temperatur wird das Feuer etwa 16 Stunden lang erhalten, worauf man es allmälig abnehmen und erlöschen lässt. Ist der Process gut durchgeführt worden, so findet man nach dem Erkalten das Phosphorkupfer in Körnern durch die kohlige Masse zerstreut. Diese Masse wird gesiebt, gewaschen und das Phosphorkupfer getrocknet und zu Barren umgeschmolzen. Zu letzterem Zweck vereinigt man das Produkt von 50 Tiegeln, also ca. 500 Kilogrm., mischt dasselbe möglichst innig und schmilzt dann in offenen Graphittiegeln von 25 Kilogrm. Inhalt bei etwas über Kirschrothhitze. Gegossen wird in gusseisernen Formen. Von jedem Tiegel wird ein Probestab von ca. $^1/_2$ Kilogrm. Gewicht für sich gegossen; diese Stäbe werden entweder für sich untersucht oder es werden gleiche Mengen von ihnen zusammengeschmolzen, so dass man je nach der erforderlichen Genauigkeit Durchschnittswerthe erhält. Das so dargestellte Phosphorkupfer mit durchschnittlich 9 Proc. Kupfer ist so beständig, dass der beim weiteren Umschmelzen eintretende Phosphorverlust für die Praxis vernachlässigt werden kann. Da die Bestimmung des Phosphorgehalts von Legirungen oft schwierig ist, so empfiehlt es sich, nur Phosphorkupfer von genau bekanntem Gehalt zu verwenden, da man die zugeführte Phosphormenge auch nach fast beliebig oft wiederholten Umschmelzungen als wirklich in der Legirung vorhanden betrachten kann. Die Bestimmung des Phosphors im Phosphorkupfer lässt sich ohne Schwierigkeit und in der Zeit von einigen

Stunden mittelst reinen Zinnes durchführen. Man setzt nämlich zu dem zu untersuchenden Phosphorkupfer mindestens zehnmal so viel reines Zinn, als die Menge der durch Oxydation des Phosphorkupfers muthmaasslich entstehenden Phosphorsäure beträgt, behandelt mit concentrirter Salpetersäure im Ueberschuss, erhitzt 2 bis 3 Stunden lang und verfährt dann wie gewöhnlich zur Bestimmung des Zinnes in Form von Zinnoxyd. Das Zinn nimmt beim Uebergang in Zinnoxyd alle Phosphorsäure auf, die durch Umwandlung des Phosphorkupfers in Phosphat entsteht. Zieht man dann vom Gewicht des geglühten und warm gewogenen Rückstandes das Gewicht des Zinnoxyd ab, welches dem zugesetzten Zinn entspricht, so erhält man das Gewicht der Phosphorsäure und daraus den Gehalt des Phosphorkupfers. In Folge zahlreicher Erfahrungen ist der Phosphorzusatz zu Legirungen auf sehr enge Grenzen beschränkt worden; ausser für Legirungen, deren specieller Zweck ungewöhnlich leichte Schmelzbarkeit oder grosse Härte erfordert, beträgt derselbe nicht mehr als 0,1 bis 0,3 Proc. Einige Beispiele von Legirungen, wie sie z. B. im grossen Maassstabe von der Orléans-Bahn verwendet werden, sind die folgenden, und zwar hat die Erfahrung gelehrt, dass man sich von den angegebenen Verhältnissen nur sehr wenig entfernen darf.

	1	2	3		4
			a	b	
Phosphorkupfer mit 9 Proc. Phosphor	3,50	3,50	2,50	1,50	3,50
Kupfer	77,85	74,50	72,50	73,50	83,50
Zinn	11,00	11,00	8,00	6,00	8,00
Zink	7,65	11,00	17,00	19,00	3,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Legirung Nr. 1 ist für die Dampfschieber von Lokomotiven, wie deren Ende 1877 2116 Stück in Verwendung waren, Nr. 2 die für Pleuelstangenlager, Nr. 3 a und b sind zwei Legirungen für Lager von Wagenachsen (an derartigen Achsenlagern Nr. 2 und 3 waren Ende 1877 25,800 Stück in Verwendung), Nr. 4 endlich ist eine Legirung für Kolbenstangen von hydraulischen Pressen und überhaupt für Gegenstände, die grosse Zähigkeit besitzen müssen. Ein Vergleich der obigen Legirungen mit gewöhnlicher Bronze, die 84 Proc. Kupfer, 13 bis 14 Proc. Zinn und 2 bis 3 Proc. Zink enthält, zeigt, dass der Zinkgehalt der ersteren bedeutend grösser ist und diesem Umstand werden zum Theil deren charakteristische Eigenschaften zugeschrieben, da Zink sich viel besser mit dem Kupfer verbindet als Zinn und zur vollständigen Gleichartigkeit der Legirung beiträgt.

Weiter sind noch Versuche mit folgenden Legirungen angestellt worden:

	5		6	7	
	a	b		a	b
Phosphorkupfer mit 9 Proc. Phosphor	2,20	1,10	2,20	2,20	1,10
Kupfer	75,50	76,90	64,80	97,80	98,90
Zinn	22,00	22,00	33,00	—	—
	100,00(?)	100,00	100,00	100,00	100,00

Nr. 5 a und b eignet sich für Glocken und Klingeln, sie hat helleren und stärkeren Klang als gewöhnliches Glockenmetall; Nr. 6 eignet sich für Spiegel und Teleskopen, sie nimmt sehr schöne Politur an und ist weisser als gewöhnliches Spiegelmetall. Nr. 7 a und b kann zum Ersatz der Kupferdruckplatten dienen; für das Aetzen hat sie den Vortheil, dass sie durch die Säure lebhafter angegriffen wird, und für die Arbeit mit dem Stichel den, dass sich die Späne scharf lösen. Ueber die Einwirkung des Phosphors auf die Bronze giebt noch folgender Versuch Aufschluss. Es wurden Proben von gewöhnlicher Bronze, sowie von solcher mit 0,3, 0,2, 0,1 und 0,05 Proc. Phosphor eingeschmolzen. Die geschmolzene gewöhnliche Bronze erscheint im Dunkeln als ein röthlichweisses *mattes* Metallbad mit ruhiger Oberfläche; die Bronze mit Phosphorgehalt dagegen zeigt einen ganz eigenthümlichen Glanz und auf der Oberfläche eine besondere mit keiner anderen Erscheinung zu verwechselnde drehende Bewegung um die Achse des Tiegels. Bei einem Phosphorgehalt von unter 0,05 Proc. tritt diese Erscheinung nicht mehr auf und bei diesem Gehalt ist auch der Einfluss des Phosphors praktisch ohne Bedeutung. Ist es daher auch sehr schwer, wenn nicht unmöglich, den Phosphor aus Legirungen zu entfernen, so kann man seine Wirkung doch genügend dadurch beseitigen, dass man die Legirung mit entsprechenden Mengen frischer Metalle zusammenschmilzt. —

Ueber die Verwendung des Graupener Phosphorzinns[1]) und Phosphorkupfers[2]) giebt die *Verwaltung der Graupener Zinnwerke* in Mariaschein (in Böhmen)[3]) folgende Anleitung: Das Verfahren dabei ist einfach, indem in bekannter Weise das Kupfer wie die alte Bronze im Graphittiegel eingeschmolzen und in das flüssige Metall der Phosphorzinn- oder Phosphorkupfersatz eingetränkt wird. Nachdem alsdann — am besten mit einem mit Graphit bestrichenen Holzstabe — umgerührt worden ist, wird ausgegossen. Das dünnflüssige, von keiner Oxydhaut bedeckte, spiegelnde Metallbad lässt den eminenten Unterschied gegen gewöhnliche Bronze erkennen. Der ungemein dichte und bei Beobachtung der gewöhnlichen Regeln des Metallgusses stets fehler- und blasenfreie Guss zeigt eine weitere hervorragende Eigenschaft der Phosphorbronze. Die relative und absolute Festigkeit derselben ist gegenüber der gewöhnlichen ungemein erhöht. Z. B.:

	Zugfestigkeit pr. Quadratcentim.	dehnt sich bis zum Zerreissen um:
α) Gewöhnliche Bronze		
88 Kupfer 12 Bankazinn	2350 Kilo	2,66 Proc.
β) Phosphorbronze		
88 Kupfer 12 Graupener Phosphorzinn I (mit $2^1/_2$ Proc. Phosphorgehalt)	3000 Kilo	4,00 Proc.

---

1) Eingelaufen den 8. August 1879.

2) Die Herstellung und technische Verwendung des Phosphorzinns stützt sich bekanntlich auf C. Künzel's Arbeiten. Siehe dessen Werk: „Ueber Bronzelegirungen“, Dresden 1875 p. 48.

3) Jahresbericht 1875 p. 199, 208; 1876 p. 204, 205; 1878 p. 210.

Die mit Graupener Phosphorzinn hergestellte Bronze kann je nach den Zwecken in beliebigen Festigkeits- und Härtegraden dargestellt werden. Im Allgemeinen kann als Norm aufgestellt werden: 1) Bei Bronzen, bei denen die Zähigkeit überwiegen und die Härte zurücktreten soll, ist ein niedrigerer Zinngehalt und höherer Phosphorgehalt zu wählen; 2) Bronzen, bei denen die Härte überwiegen soll, erhalten hohen Zinn- und hohen Phosphorgehalt; 3) Bronzen, bei denen hohe Zugfähigkeit mit grosser Härte vereint sein soll, werden am besten erhalten, indem man zuerst eine zinnarme und phosphorreiche Bronze darstellt und diese durch kaltes Schmieden auf den gewünschten Härtegrad bringt. Alle Phosphorzinnbronzen mit einem Zinngehalt unter 10 Proc. lassen sich schmieden, am besten die, deren Zinngehalt nicht über 6 Proc. liegt. Als Beispiele giebt die Verwaltung eine Anzahl erprobter Mischungsverhältnisse:

1. Glocken, Maschinentheile die auf gleitende Reibung in Anspruch genommen werden	80 Kupfer 20 Graupener Phosphorzinn 0 (mit 5 Proc. Phosphor)
2. Für schwere Triebachsenlager auf Stahlachsen, Dampfschuber etc.	85 Kupfer 15 Graupener Phosphorzinn 0
3. Für Pumpencylinder, Excentrics, schwere Lager auf weichen Wellen	90 Kupfer 10 Graupener Phosphorzinn 0
4. Für Schmierhähne, Ventile etc.	90 Kupfer 10 Graupener Phosphorzinn I
5. Für gewöhnliche Wagenachsenlager . . .	90 Kupfer 5 Bankazinn 5 Graupener Phosphorzinn 0
6. Für Kuppelungen, Zahnräder, Bolzen, Draht etc.	95 Kupfer 5 Phosphorzinn 0

Da wo ökonomische Gründe die Anwendung eines theueren, wenn auch besseren Materials verbieten, wird die gewöhnliche Bronze schon dadurch wesentlich verbessert, dass man $^1/_{10}$ des Zinnsatzes durch Graupener Phosphorzinn Nr. 0 ersetzt. Man führt auf diese Weise gerade soviel Phosphor in die Bronze als erforderlich ist, die Metalloxyde zu beseitigen, welche im wesentlichen die Blasenbildung der Bronze veranlassen. Das Phosphorkupfer ist nun einerseits bestimmt alte Bronze in Phosphorbronze umzuwandeln, ohne deren Zinngehalt zu ändern, andererseits um den blasenfreien Guss von metallischem Kupfer zu ermöglichen. Eine alte Bronze von 88 Proc. Kupfer und 12 Proc. Zinn wird z. B. durch Zusatz von 6 Proc. Graupener Phosphorkupfer mit 10 Proc. Phosphorgehalt in eine normale Phosphorbronze verwandelt, die annähernd Nr. 3 oben entspricht. Bei dem Guss von metallischem Kupfer genügt ein Zusatz von 3 bis 5 Proc. Phosphorkupfer, um einen absolut blasenfreien Guss zu erhalten. Soll gleichzeitig das Metall hart werden z. B. bei Hohofenformen, so ist ein erhöhter Zusatz von 10 Proc. Phosphorkupfer zu wählen. Ein mit Phosphorkupfer versetztes Kupfer widersteht ebenso wie die Phosphorbronze den Atmosphärilien und schwachen Säuren in hohem Maasse. Ebenso ist das Phosphorkupfer zum Raffiniren von unreinem Kupfer vorzüglich

geeignet und genügt hierzu ein Zusatz von 1/4 bis 3/4 Proc., je nach dem Grade der Verunreinigung. In allen Fällen ferner, wo man es mit Metalllegirungen zu thun hat, die zu blasigem Guss hinneigen und Kupfer enthalten, z. B. Neusilber, Packfong etc. ist ein Zusatz von Phosphorkupfer geeignet jede Blasenbildung hintanzuhalten. Es wird zum Schluss bemerkt, dass die höher als 10 Proc. Phosphor haltenden Phosphorkupfer in ihrer Anwendung sehr bedenklich sind, da der höhere Phosphorgehalt nur schwach gebunden ist und beim Umschmelzen durch Entweichen zu grossen Phosphorverlusten Veranlassung giebt. —

Von der Verwaltung der Graupener Zinnwerke zu Mariaschein[1]) (in Böhmen) ging der Redaktion des Jahresberichts mit Bezug auf eine über Phosphorzinn im vorigen Jahrgange gebrachte Notiz[2]) folgende Berichtigung[3]) zu. „Phosphorzinn schmilzt (mit 5 Proc. Phosphorgehalt) bei 500°. Eine Verwendung desselben als Lagermetall ist nicht möglich, da das Phosphorzinn (sowol das mit 5 Proc., als auch das mit 2,5 Proc. Phosphor) in eminentem Maasse grobkrystallinisch ist und ausserdem in Folge der grossen Affinität des Phosphors zum Eisen, sich in das Eisen einfrisst. Nach jahrelangen Erfahrungen ist Phosphorzinn nur zur Legirung von Bronzen und als Zusatz zu Weissmetallen zu verwenden. Ebenso ist es zu reinem Zinn gesetzt ein vorzügliches Mittel, die Verzinnung glänzend und dauerhaft zu machen." — O. Emmerling[4]) (in Münster) stellte einige Phosphormetalle dar, darunter auch Phosphorzinn (von der Formel SnP_2) und Phosphorkupfer (von der Formel CuP). —

H. Fresenius[5]) analysirte die Glockenspeise, aus welcher die Glocken der Bergkirche zu Wiesbaden gegossen sind, mit folgendem Resultat:

Zinn	22,00
Kupfer	77,20
Blei	0,45
Eisen	0,11
Nickel	0,18
Zink, Antimon	Spuren
	99,94

Für die Bronze der neuen französischen Fahnenstangen, welche eine doppelte Feuervergoldung zu erhalten hatten, ist folgende

1) Eingelaufen den 8. August 1879.

2) Jahresbericht 1878 p. 212 (vergl. ferner Jahresbericht 1877 p. 173).

3) Der Irrthum von Seite des Referenten ist dadurch entstanden, dass er das von der Verwaltung der Zinnwerke in Graupen gelieferte und bewährte Graupener Lagermetall mit dem von derselben Verwaltung gelieferten Phosphorzinn für identisch gehalten hatte, was wir zu entschuldigen bitten. D. Redakt.

4) O. Emmerling, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 152.

5) H. Fresenius, Mittheil. für den Gewerbeverein für Nassau 1878 Nr. 21 p. 143.

Zusammensetzung [1]) als die für *Feuervergoldung* am besten geeignete vorgeschrieben worden:

Kupfer	82 Theile
Zink	18 „
Zinn	1—3 Theile
Blei	1,5—3 „

Eine goldähnliche Legirung will Th. Meiffren [2]) (in Marseille) (E. P.) dadurch herstellen, dass er in einem Tiegel unter einem Flussmittel 800 Grm. Kupfer, 25 Grm. Platin und 20 Grm. Wolframsäure schmilzt und die Masse durch Ausgiessen in alkalisches Wasser granulirt [3]). Dann wird die Legirung mit 170 Grm. Gold zusammengeschmolzen. Zur Herstellung einer silberähnlichen Legirung werden 65 Theile Eisen und 4 Theile Wolfram zusammengeschmolzen und granulirt; ebenso Nickel (23 Theile), Aluminium (5 Theile) und Kupfer (5 Theile), wobei zur Vermeidung von Oxydation ein Stück Natrium in den Tiegel gethan wird. Die granulirten Metalle werden dann zusammengeschmolzen. Die Legirung widersteht der Einwirkung von Schwefelwasserstoff. — J. Schuler [4]) (im Laboratorium von Prof. Alex. Bauer in Wien) analysirte eine alte Bronze und deren Patina. Genannte Bronze bestand aus Bruchstücken von Ringen, die von der prähistorischen Feste Grad bei St. Michael unweit Adelsberg in Steiermark stammten. Die im Vacuum getrocknete Patina enthielt:

SnO_2	49,13 Proc.
CuO	22,46 „
PbO	3,53 „
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$ . .	1,75 „
CO_2	6,35 „
H_2O	8,48 „
C	0,76 „
H	0,65 „
Unlösliches . . .	6,16 „

Mit Zugrundlegung dieser Zahlen und nach Abzug aller unwesentlichen Bestandtheile wurde berechnet, dass die im Vacuum getrocknete Patina zusammengesetzt ist wie folgt:

SnO_3H_2	60,92 Proc.
$CuCO_3 . CuO_2H_2$.	34,55 „
$(PbCO_3)_2 PbO_2H_2$.	4,51 „

Die Legirung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Cu	89,78 Proc.
Sn	6,83 „
Pb	1,85 „
CoNi	0,90 „
Fe	0,28 „

1) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 227.

2) Th. Meiffren, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 397; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 92; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 113.

3) Vergl. Biermann's Wolframkupfer, Jahresbericht 1874 p. 156.

4) J. Schuler, Dingl. Journ. 232 p. 333; Chem. Zeit. 1879 Nr. 27 p. 367; Chem. Centralbl. 1879 p. 467.

Zum Schluss macht Verf. auf die beachtenswerthe Aenderung der Mengenverhältnisse der Metalle zu einander bei dem Uebergang der Legirung in die Patina aufmerksam und bespricht die dabei möglicherweise wirkenden Ursachen. — A. Terreil[1]) analysirte verschiedene metallische Fragmente peruvianischer Sculpturen. Verf. erhielt 5 Proben solcher Fragmente, welche von Léon de Cessac bei Ancon, 35 Kilometer von Lima, gefunden worden waren. Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Silber	77,04	33,37	17,27	—	Spur
Gold	Spur	5,42	—	—	—
Kupfer	7,06	60,83	79,03	65,90	94,35
Zink	—	—	—	32,04	—
Eisen	—	—	—	1,05	—
Chlor	15,71	0,22	2,31	Spur	Spur
Sauerstoff u. Schwefel, Arsen, Wasser	0,19	0,18	1,39	1,01	5,53
Quarzsand	—	—	—	—	0,12

Nr. 1: Ein Silberblech, bedeckt mit einer dicken Rinde von Chlorsilber; beim Behandeln mit Salpetersäure löst sich das nicht angegriffene Metall auf. Die Gegenwart von Chlor in allen untersuchten Proben hängt jedenfalls damit zusammen, dass die Sculpturen im Seesande aufgefunden worden sind. — Nr. 2: Legirung von Kupfer, Silber und Gold mit einer grünen Patina, welche Chlorkupfer enthielt, bedeckt. — Nr. 3: Legirung von Kupfer und Silber in Form eines dünnen Bleches, bedeckt mit einer grünen, gleichfalls chlorhaltigen Patina. — Nr. 4: Messing von nahezu derselben Zusammensetzung, wie es heute bereitet wird; seine grüne Patina enthielt Spuren von Chlor. — Nr. 5: Rosettenkupfer, sehr hämmerbar, bedeckt mit einer ziemlich dicken graugrünen Patina, in der Körner von Quarzsand enthalten waren. —

Nach *französischen Untersuchungen*[2]) haben sich als beste Zusammensetzung von Bronze für die verschiedenen Gebrauchszwecke die folgenden Legirungen erwiesen:

α) Auf der *französischen Marine* angewandte Legirungen.

	Kupfer	Zinn	Zink
Zähe Bronze für Ventile, Hähne etc.	88	12	2
Sehr zähe Bronze für Excentrics etc.	90	10	2
Bronze für Pfannen und Lager	86	14	2
Harte Bronze	84	16	2
Sehr harte Bronze	82	18	2
Glocken-Bronze	78	22	0
Zapfenlager-Bronze (Antifrictions-Metall) mit 8 Theilen Antimon	4	96	0

1) A. Terreil, Compt. rend. LXXXVII p. 751; Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 4 p. 151; Dingl. Journ. 232 p. 281; Chem. Centralbl. 1879 p. 8.
2) Min. and scientif. Press, S. Francisco, 11. Jan. 1879; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 27 p. 244.

β) Auf *französischen Eisenbahnen* angewandte Legirungen.

	Kupfer	Zinn	Zink
Für Zapfenlager der Eisenbahnwagen	82	18	2
„ Schmierbüchsen der Lokomotiven und Tender	84	16	2
„ Schieberventile	82	18	2
„ Hähne	88	12	2

Raht[1]) machte folgende Mittheilung über Kupfermangan. Ein französisches, nach Amerika eingeführtes Produkt, welches sich nicht walzen und lochen liess, enthielt ausser Kupfer 16,86 Mn, 0,91 Fe, 0,20 Wo, 0,19 As, 0,18 Zn, 0,04 Pb, 0,05 Ni und Co, Spur Bi, Sb und P. — Nach einer Notiz von Skalweit[2]) wird unter dem Namen Lametta in China zur Anfertigung von Gewändern, welche mit Metallfäden durchzogen werden, vielfach eine Metallcomposition verwendet, welche aus 98,93 Proc. Kupfer und 1,07 Proc. Silber besteht. In den letzten beiden Jahren sind diese feinen Fäden vielfach zum Schmuck von Tannenbäumen am Christfest verwendet worden und Verf. sah sich dadurch veranlasst, dieselbe einer Untersuchung zu unterwerfen, welche die angegebene Zusammensetzung ergab. Die Fäden werden jedenfalls in der Weise dargestellt, dass dicke Kupferstangen mit dem zehnten Theil ihres Gewichts an Silberplatten umkleidet und dann bis zur gewünschten Feinheit ausgezogen sind. Die Fäden sind durchschnittlich 0,3 Millim. breit und 0,007 Millim. dick. Trotz dieser winzigen Dimensionen hat der Draht eine durchschnittliche Tragfähigkeit von 150 Grm. 1 Meter des Drahtes wiegt 44 Milligrm; 1 Kilometer 44 Grm., welche im Detail 1 Mark kosten. Um die Streckbarkeit der edlen Metalle zu illustriren, wird bekanntlich oft angeführt, dass man mit einem Dukaten fein Gold einen ganzen Reiter übergolden könne. Noch viel weiter aber geht die Feinheit des Silbers in dieser Legirung. Zu 1 Quadratmeter Legirung sind 3 Kubikmeter des Drahtes erforderlich, welche ein Gewicht von 132 Grm. haben. Davon ist ca. 1 Proc. Silber, also sind in 1 Quadratmeter 1,32 Grm. Silber enthalten. Der Mensch hat im Durchschnitt 1,5 Quadratmeter Oberfläche, zu seiner Umkleidung genügten demnach 1,98 Grm. Silber, welche einen Silberwerth von etwa 35 Pf. repräsentiren. Anders gestaltet sich freilich die Frage, wenn nicht der Werth des Silbers, sondern der Preis der Lametta in Rechnung gezogen wird, denn da 1 Kilometer Draht etwa 1 Mark (Detailpreis) kostet, so stellt 1 Quadratmeter sich auf 3 Mark und die Umkleidung eines Menschen auf 4,50 Mark. — Für unechte Gold- und Silberdrähte verwendet Hélouis[3]) (in Paris) statt des üblichen Kupfers neuerdings Argentan, und zwar eine Legirung von 70 Proc. Kupfer, 15 Proc. Nickel und 15 Proc. Zink, aus der er Draht bis zu $^1/_{30}$ Millim. Durchmesser zieht. Er hat im Jahr 1878 bereits

1) Raht, Journ. of the Americ. Chemic. Society 1879 Vol. 1 Nr. 1—3 p. 43; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 25 p. 223.

2) Skalweit, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 18 p. 156; Chemik.-Zeit. 1879 Nr. 21 p. 271.

3) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 381.

2750 Kilogrm. derartigen Draht hergestellt. — R. Bender[1]) (in Coblenz) analysirte zwei Legirungen, welche in Verbindung mit Quecksilber zum Ausfüllen von Zahnhöhlungen verwendet werden. Die *eine* Metallmasse war silberweiss, hart und in eine 3 Millim. dicke Platte ausgegossen. Mit Hilfe eines Messers liessen sich nur schwierig einige Partikelchen abschaben. Die Platte hatte ein Gewicht von 160 Grm. Sie war aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika bezogen und mit folgendem Stempel versehen: *Blandy, patented, March 3. 1857.* Die Analyse derselben ergab:

Zinn	91,630
Silber	3,820
Kupfer	4,400
	99,850

Die *andere* Legirung stellte ein silberweisses, gröbliches Pulver dar, welches mit Quecksilber gemengt, ein sehr hartes Amalgam bildete. Die Analyse desselben ergab:

Silber	48,320
Zinn	36,780
Gold	14,720
	99,820

Heinrich Gebhardt[2]) (in Nürnberg) erhielt auf ein Verfahren zur Herstellung von weissem, blassgelbem und blassrothem Rauschgold ein Patent (D. R. P. Nr. 4699). Bisher wurden weisse Metalllothe, Blattmetalle, Broncefarben u. dgl. nur aus Silber und Silberlegirungen, sowie aus Zinn und Zinnlegirungen hergestellt. G. bereitet diese Präparate aus Messing-, Tombak- und Kupferblechen, Kupferfolien, Rauschgold und gezaintem Kupfer, welche Stoffe auf irgend eine bekannte Weise mit einem Ueberzug von Silber oder einem anderen weissen Metall versehen sind und dann wie gewöhnlich verarbeitet werden. Wenn der weisse Ueberzug hinlänglich dick ist, so werden die Fabrikate weiss, bei geringerer Dicke blassgelb, beziehungsweise blassroth. Es ist vortheilhaft, möglichst schönes weisses, blassgelbes oder blassrothes Rauschgold, gezaintes Metall oder gezaintes Kupfer zu verwenden. Diese schöneren Sorten stellt man dadurch her, dass man das Rauschgold und gezainte Metall echt oder unecht versilbert, ehe es fertig ist, was in jedem beliebigen Stadium der Arbeit geschehen kann, und dieselben im versilberten Zustande weiter zaint, während bisher nur fertig gezaintes Rauschgold echt und unecht versilbert wurde. Nach dem Fertigschmieden fällt das vorher versilberte Rauschgold oder gezainte Metall, je nach der Dicke der verwendeten weissen Metallschicht, weiss oder blassgelb beziehungsweise blassroth aus. Zu weissen, blassgelben und blassrothen Bronzefarben und Brocaten verwendet Erfinder auch versilberte halbfertige gezainte Metalle, sowie

1) R. Bender, Archiv d. Pharm. 1879 XI Heft 5 p. 403; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 248; Chem. Centralbl. 1879 p. 468.

2) Heinrich Gebhardt, Industrie-Blätter 1879 Nr. 21 p. 182.

die beim Fertigzainen entstehenden Abfälle und Abschnitte, ferner nachträglich versilberte Abfälle von gewöhnlichen gezainten Metallen, sowie versilberte Abfälle von anderen aus Kupfer, Tombak und Messing hergestellten Fabrikaten, indem er solche auf die bei nicht versilberten Metallen gebräuchliche Weise stampft. —

W. Roberts[1]) lieferte Beiträge zur Kenntniss der Legirungen. Bekanntlich haben Legirungen im Innern oft eine andere Zusammensetzung als in den äussern Theilen[2]). Nach den Versuchen des Verf.'s zeigen zunächst die Silber- und Kupferlegirungen folgende Schmelzpunkte:

Feingehalt	Annähernde Formel	Schmelzpunkt	Feingehalt	Annähernde Formel	Schmelzpunkt
1000	Ag	1040,0°	569,6	Ag_7Cu_9	899,9°
925	Ag_7Cu	931,1	561,1	Ag_3Cu_4	917,6
820,7	Ag_3Cu	886,2	540,8	$Ag_{20}Cu_{29}$	919,8
798	Ag_5Cu_2	887,0	500	Ag_3Cu_5	940,8
773,6	Ag_2Cu	858,3	497	$Ag_{15}Cu_{26}$	962,6
750,3	Ag_7Cu_4	850,4	459,4	$AgCu_2$	960,8
718,93	Ag_3Cu	870,5	250,5	$AgCu_5$	1114,1
630,29	AgCu	846,8	Kupfer	Cu	1330
600	Ag_7Cu_6	857,0			

Mit Hilfe dieser Schmelzpunkte zeigt der Verf., dass im Allgemeinen die Mitte eines Würfels silberreicher ist als die Ecken; nur bei der Legirung von 718,93 Feingehalt waren die Ecken wenig silberreicher als die Mitte. Verf. bestimmte ferner den linearen Ausdehnungscoëfficienten des Silbers zwischen 0 und 1050° zu 0,00003721, sowie die in folgender Tabelle zusammengestellten Dichtigkeiten und Ausdehnungscoëfficienten von Gold-Kupferlegirungen, welche in der Art wie Münzen geprägt waren:

Feingehalt	Dichte		Differenz	Cubischer Ausdehnungscoëfficient
	gefunden	berechnet		
1,000	19,3203	19,3020	+0,0183	0,00004245
980,1	18,8385	18,8355	+0,0030	0,00004270
968,8	18,5805	18,5804	+0,0001	0,00004284
958,3	18,3562	18,3605	—0,0043	0,00004296
948,4	18,1173	18,1378	—0,0205	0,00004308
938,5 [Au_6Cu]	17,9340	17,9301	+0,0039	0,00004319
932,0	17,7911	17,7956	—0,0045	0,00004326
922,8	17,5680	17,6087	—0,0407	0,00004337
900,5 [Au_3Cu]	17,1653	17,1750	—0,0097	0,00004360
880,5	16,8062	16,8047	+0,0015	0,00004380
861,4 [Au_2Cu]	16,4832	16,4630	+0,0202	0,00004399

1) W. Roberts, Annal. de chim. et de phys. 1878 XIII p. 111; Dingl. Journ. 231 p. 282.

2) Jahresbericht 1874 p. 141.

Hinsichtlich der weitern Details muss auf das Original verwiesen werden. — Fr. de Jussieu[1]) veröffentlichte die Resultate einer Arbeit über die Legirungen von Blei und Antimon, insbesondere über die Schmelzpunkte und den Zustand der Uebersättigung bei denselben. — Richard Falk[2]) (in Berlin) liess sich die Herstellung dekorirter Metallflächen patentiren (D. R. P. Nr. 5011 v. 19. Mai 1878). Auf die Messing- oder Kupferfläche wird die Zeichnung mittelst einer Fettfarbe hervorgebracht. Dann wird durch Behandlung mit der entsprechenden Lösung eine Platin- oder Silberschicht auf dem freien Metall erzeugt, die Farbe wird entfernt und der Gegenstand in ein Bad eines ätzenden und färbenden Metallsalzes gebracht; z. B. in Eisen- oder Antimonchlorid für Zink, Eisen- oder Kupferchlorid für Kupfer und Messing, Kupferchlorid für Stahl. Sobald die Aetzung und Färbung sich vollzogen hat, wird der gebeizte Gegenstand dem Sonnenlichte ausgesetzt, wodurch der matte Farbenton gehörig intensiv wird. Schliesslich wird mittelst Schmirgel die Platin- oder Silberhaut abgerieben, so dass die ursprüngliche Farbe des Metalls wieder hervortritt. Soll die Zeichnung blank auf dunklem Grunde erscheinen, so tritt die Versilberung nicht ein, sondern es wird gleich nach Auftragung der Farbe geätzt und die Farbe nachher abgewischt. — Montataine[3]) nahm ein Brevet (B. F.) auf die Herstellung von moirirtem Blech. — Zum Erhitzen von Löthkolben mit der Gaslöthrohrflamme liefert, wie C. Lang[4]) mittheilt, Paquelin in Paris (*rue de Provence* 60) einen einfachen Taschenapparat. Eine Büchse von Blech in der Grösse eines dicken Buches ca. 12 : 15 : 5 Centim., von deren innern Einrichtung Lang nicht Einsicht nehmen konnte, steckt der Arbeiter in die Seitentasche des Rockes, verbindet sie mit zwei Gummischläuchen, wovon der eine zum Löthkolben, der andere zu einem kleinen, auf dem Boden liegenden Gummiballon führt; durch Treten des Ballons wird Luft durch den Blechkasten geblasen, und nimmt dabei von der darin enthaltenen flüchtigen Petroleumessenz auf; der Löthkolben selbst ist hohl und in ihm mündet, an dem vordern Ende der Handhabe befestigt, eine Platinspitze, durch welche die mit Kohlenwasserstoffgasen geschwängerte Luft in das Innere des Löthkolbens in feinem Strahle eingeblasen wird. Nachdem beim Beginne der Arbeit die Platinspitze in dem Löthkolben an einer nebenstehenden Weingeistlampe zum Glühen gebracht ist, entzündet sich das eingeblasene Gasgemenge, erhitzt den Kolben ziemlich rasch und hält ihn heiss, so lange das Blasen fortgeht; bei einer kurzen Unterbrechung der Arbeit ist ein nochmaliges Erhitzen der Platinspitze mit der andern Flamme nicht nöthig. —

1) Fr. de Jussieu, Monit. scientif. 1879 Nr. 452 p. 889.
2) Rich. Falk, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1222.
3) Montataine, Bullet. de la soc. chim. 1878 XXX Nr. 6/7 p. 331.
4) C. Lang, Journ. für Gasbeleuchtung 1879 p. 210; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 149.

Auf Anregung der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission in Berlin hat Rud. Weber[1]) eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung des Essigs auf eine grössere Anzahl von Zinn-Bleilegirungen angestellt, um über die Folgen des Angriffes der inneren Wände von Maassen aus bleihaltigem Zinn durch Essig, sowol rücksichtlich der Gesundheitsgefährlichkeit, als auch der Veränderung des Rauminhaltes genügend sichere Anhaltspunkte zu gewinnen. Der betreffenden Denkschrift des Verf.'s entnehmen wir folgende Angaben. An die Normal-Eichungskommission wurden wiederholt Anträge wegen Eichung hölzerner Gemässe zum Zumessen von Essig gerichtet und wurde dabei geltend gemacht, dass in Folge des unvermeidlichen Angriffes der Metallflächen durch Essig die Gefahr gesundheitsschädlicher Wirkungen nahe liege. Um nun zu prüfen, ob denn thatsächlich die Benutzung der nach Vorschrift der Kommission legirten Gemässe (mindestens $^5/_6$ Zinn, höchstens $^1/_6$ Blei) Gefahren im Gefolge haben könne, wurde von Freese die Menge und das Gewichtsverhältniss der Metalle bestimmt, welche in Lösung gehen, wenn stärkster im Handel vorkommender Essig in $^1/_2$-Litermaassen 24 Stunden stehen blieb. Es ergaben sich folgende Resultate[2]):

Gemäss, enthaltend	91,3	Proc. Zinn, gab ab:	Zinn	39 Milligrm.,	Blei	3 Milligrm.
„ „	85,5	„ „ „ „	„	40 „	„	6 „
„ „	81,6	„ „ „ „	„	44 „	„	10 „
„ „	77,6	„ „ „ „	„	41 „	„	10 „
„ „	73,4	„ „ „ „	„	38 „	„	12 „

Die folgenden Versuche von Rud. Weber sind theils mit Legirungen aus Zinn und Blei, theils mit Zinn-Bleigemischen, welche mit Antimon versetzt waren, ausgeführt worden. Hieran wurde auch ein Versuch mit einer der gebräuchlichen Silber-Kupferlegirung angeschlossen. Zu diesen Beobachtungen dienten theils Gefässe, theils Bleche (Platten), welche aus den betreffenden Legirungen hergestellt waren. Erstere waren theils cylindrisch, hatten dann nahezu die Abmessungen von Unterabtheilungen des Liter ($^1/_4$ oder $^1/_8$ Liter), theils waren es nach oben hin erweiterte Becher von etwa 100 Cubikcentim. Inhalt. Die Gefässe sind in der Haselbach'schen Zinngiesserei in Berlin im Beisein des Verf.'s angefertigt und die Bleche in der Silberwaarenfabrik von Ehrenberg in Berlin ausgewalzt worden. Die Gefässe sowie auch die Becher wurden kurz vor Beginn des Versuches mit einem in Spiritus getränkten Tuche abgewischt, darauf bei gelinder Wärme getrocknet, gewogen und alsbald mit dem Essig in Berührung gebracht. Letzterer bildete die stärkste an das Publikum gewöhnlich und zwar unter der Bezeichnung Essig-Sprit abgegebene Waare. Es sättigten 100 Cubikcentim. desselben 5,45 Grm. Natriumcarbonat,

1) Rud. Weber, Dingl. Journ. 232 p. 153, 264.

2) In Frankreich soll nach dem Gesetze vom 10. Juni 1839 der Zinngehalt der Legirungen 83,5 Proc., nach einer Specialverordnung für Paris 90 Proc. betragen; in Oesterreich ist nur ein Zusatz von 10 Blei zu 100 Zinn zulässig, und in Sachsen darf der Bleigehalt der Legirungen nur $^1/_6$ betragen.

wonach sein Gehalt an Essigsäure auf 6,17 Proc. sich beziffert. Die Gefässe, sowie die Platten wurden nur theilweise mit Essig gefüllt, bezieh. in Essig getaucht, so dass die atmosphärische Luft Zutritt zu einem Theile der Metallfläche hatte. Unter derartigen Umständen findet die Einwirkung des Essigs auf die beim Zumessen oder bei seiner weiteren Verwendung benutzten Gemässe und anderen Geschirre statt. Besondere Beobachtungen wurden über die Einwirkung des Essigs auf das ganz untergetauchte, von der Luft völlig abgeschlossene Metall angestellt. Es wurde eine gleiche Menge Essig in die Behälter geschüttet, ihre Innenfläche dann durch Schwenken mit dem Essig benetzt, was täglich dreimal geschah. Sie blieben, mit Papier bedeckt, in einem warmen Zimmer 3—6 Tage stehen. Die Bleche befanden sich in mit Uhrgläsern leicht bedeckten Glascylindern, welche eine gleich hohe Schicht des Essigs enthielten. Nach Ablauf der planmässigen Versuchszeit wurden die Behälter vom Essig entleert, die Platten aus den Cylindern gehoben, worauf die Oberflächen zunächst mit der Spritzflasche abgespült und darauf von ihnen die fester anhaftenden Oxydreste mittels einer Federfahne vorsichtig entfernt wurden. Nachdem diese Gegenstände nun in einem gelinde erwärmten Luftbade getrocknet waren, wurden sie gewogen. An die so ausgeführte erste Versuchsreihe wurde meistens eine zweite unmittelbar angeschlossen, so dass die zweite Wägung als erste Gewichtsbestimmung für die zweite Reihe galt. Zur Bestimmung der in dem Essig theils aufgelöst, theils darin im suspendirten Zustande enthaltenen Metalloxyde wurde derselbe nach Zusatz von etwas Salpetersäure eingedampft, der Rückstand dann auf einem Wasserbade eingetrocknet und nach Befeuchtung mit etwas Salpetersäure mit Wasser ausgekocht, geglüht und gewogen. Das auf diese Weise abgeschiedene Zinnoxyd wurde durch Schmelzen mit Schwefel und Soda auf seinen Gehalt an Blei geprüft und letzteres davon getrennt. Das Blei wurde aus der Differenz des Gewichtsverlustes und des ermittelten Werthes für das Zinn berechnet; in einzelnen Fällen wurde es auch direkt bestimmt. Der Essig enthielt in allen Fällen Blei, selbst der, welcher mit einer Legirung von nur 5 Proc. Blei in Berührung gewesen war. In Betreff der Metallflächen ergab sich, dass die Einwirkung des Essigs entschieden mehr an den Stellen stattgefunden hatte, auf welche auch die Luft wirken konnte. Dies zeigte sich am auffallendsten bei den nur wenig Zinn enthaltenden, sowie an den aus reinem Blei bestehenden Gefässen und Platten, woselbst das Niveau des Essigs durch einen tiefen Einschnitt sich erkennen liess. Ein solches Zusammenwirken von Essig und Luft findet bei den praktischen Verhältnissen fast ausschliesslich statt, und mit Rücksicht hierauf ergeben in dieser Weise angestellte Versuche ein richtigeres Bild von dem bei der Benutzung dieser Metallgeräthe stattfindenden Vorgange als solche Versuche, bei denen die Probelegirungen ganz unter Essig getaucht worden waren. Der von dem Essig dauernd bedeckte Theil der Metallfläche war mit einer dünnen, bleigrauen Metallschicht belegt, an welcher

zuweilen (bei den Legirungen von 40—60 Proc. Zinngehalt) blätterige Metallpartikel, im Wesentlichen aus Blei bestehend, anhafteten. Hieraus geht also hervor, dass ein Theil des unter dem Einflusse der Luft aufgelösten Bleies durch die Legirung selbst wieder abgeschieden wird. Später zu beschreibende Versuche werden auf diese für die Einwirkung des Essigs auf die Legirungen wichtige Thatsache speciell sich beziehen. Der bei der Einwirkung des Essigs auf die Zinn-Bleilegirungen stattfindende Vorgang ist ein verhältnissmässig complicirter, indem dabei gleichzeitig Oxydations- und Reduktionsprocesse sich vollziehen, auf welche scheinbar geringfügige Nebenumstände erheblichen Einfluss ausüben. Es war deshalb auch nicht zu erwarten, dass bei den Gliedern der betreffenden Versuchsreihen der Grad von Regelmässigkeit sich zeigen würde, wie er sich bei anderen unter einfacheren Bedingungen vor sich gehenden Reaktionen erzielen lässt. Hierzu kommt noch, dass die auf der Oberfläche der Metalle abgesetzte Oxydschicht die Wirkung der Säure auf das Metall mehr oder weniger abschwächt, dieses Oxyd auch schwer, ohne das Metall zu verletzen, davon entfernt werden kann. Nachstehende Tabellen I und II enthalten die Ergebnisse der mit den Metallcylindern angestellten Versuche. Von den zwei mit jeder Gefässgattung angestellten Versuchsreihen ist die erste mit den frisch polirten Cylindern, die zweite mit den Gefässen, welche den Versuchen erster Reihe unterworfen waren, angestellt.

Tabelle I. Versuche mit den grossen Cylindern von 53 Millim. Durchmesser, 105 Millim. Höhe. Temperatur 20 bis 22°.

	Erste Versuchsreihe. Dauer 3 Tage				Zweite unmittelbar angeschlossene Versuchsreihe. Dauer 5 Tage			
Zinngehalt der Legirungen Proc.	Gesammtverlust Grm.	Zinn	Blei	Zinngehalt des aufgelösten Metalles Proc.	Gesammtverlust Grm.	Zinn	Blei	Zinngehalt des aufgelösten Metalles Proc.
100	0,026	0,026	—	100,0	0,039	0,039	—	100,0
90	0,059	0,049	0,010	83,0	0,098	0,084	0,014	85,7
80	0,053	0,043	0,010	81,1	0,089	0,083	0,006	93,3
70	0,089	0,061	0,028	68,5	0,091	0,087	0,004	95,6
60	0,080	0,056	0,024	70,0	0,108	0,094	0,014	87,0
50	0,104	0,078	0,026	75,0	0,082	0,068	0,014	83,0
40	0,102	0,071	0,031	69,6	0,072	0,059	0,013	82,0
30	0,146	0,058	0,088	39,7	0,079	0,066	0,013	83,6
20	0,190	0,059	0,131	31,0	0,111	0,076	0,035	68,5
10	0,351	0,053	0,298	15,1	0,318	0,051	0,267	16,0
0	1,946	—	1,946	0	0,546	—	2,546	0

Tabelle II. Versuche mit den kleinen Cylindern von 43 Millim. Durchmesser, 82 Millim. Höhe. Temperatur 20 bis 22°.

	Erste Versuchsreihe. Dauer 3 Tage				Zweite unmittelbar angeschlossene Versuchsreihe. Dauer 4 Tage			
Zinngehalt der Legirungen Proc.	Gesammtverlust Grm.	Zinn	Blei	Zinngehalt des aufgelösten Metalles Proc.	Gesammtverlust Grm.	Zinn	Blei	Zinngehalt des aufgelösten Metalles Proc.
100	0,022	0,022	—	100,0	0,021	0,021	—	100,0
90	0,049	0,037	0,012	75,5	0,058	0,056	0,002	96,7
80	0,052	0,039	0,013	75,0	0,058	0,055	0,003	94,8
70	0,053	0,049	0,013	75,5	0,038	0,032	0,006	84,2
60	0,055	0,042	0,013	76,3	0,039	0,034	0,005	87,1
50	0,056	0,039	0,017	69,6	0,043	0,038	0,005	88,3
40	0,064	0,039	0,025	61,0	0,060	0,049	0,011	80,1
30	0,078	0,041	0,037	52,5	0,054	0,045	0,009	83,3
20	0,120	0,044	0,076	36,6	0,056	verfehlt		—
10	0,221	0,024	0,197	10,8	0,197	0,027	0,170	13,7
0	1,257	—	1,257	0	1,407	—	1,407	0

Diese Tabellen zeigen, dass mit steigendem Zinngehalt und zwar in rasch vorschreitender Progression die Mengen der aufgelösten Metalle sich abmindern, dass bei den zweiten Versuchsreihen im Allgemeinen eine geringere Abnahme der Metalle eintritt und dass die Metalle nicht in dem Verhältnisse der Legirung in Lösung gehen, sondern grössere Mengen von Zinn in dem Essig aufgelöst worden sind. Letztere bei anderen Reihen noch deutlicher hervortretende Erscheinung erklärt sich aus der Abscheidung eines Theiles des gelösten Bleies durch die Einwirkung der Legirung auf den metallhaltig gewordenen Essig. Die in der *Tabelle* III verzeichneten Resultate beziehen sich auf eine mit einer grösseren Anzahl von Legirungen in Becherform ausgeführte Versuchsreihe.

Die nachstehenden Reihen lassen abermals die rasche Abminderung der Verluste der Legirungen bei steigendem Zinngehalt derselben erkennen. Deutlich zeigt sich auch hier die Abnahme des Angriffes, welche die Legirungen beim zweiten, bezieh. dritten Versuche erlitten haben. Diese Abweichung ist grösser zwischen den correspondirenden Gliedern der ersten und zweiten, als denen der zweiten und dritten Reihe. Demgemäss werden also die im Gebrauch befindlichen Geräthe zu Anfang ihrer Benutzung eine grössere Menge von Metall als bei dem ferneren Gebrauche abgeben. Dasselbe gilt von den frisch ausgescheuerten Gefässen. Die *vierte* Versuchsreihe, bei welcher die Becher während 9 Tagen der Wirkung des Essigs ununterbrochen unter-

Tabelle III. **Versuche mit Bechern aus Zinn-Bleilegirungen von 65 Millim. Höhe, 50 Millim. oberem, 40 Millim. unterem Durchmesser. Lufttemperatur 22 bis 25°.**

Zinngehalt der Legirungen	Erste Reihe. Dauer 3 Tage				Zweite Reihe, unmittelbar angeschlossen. Dauer 3 Tage	Dritte Reihe, unmittelbar angeschlossen. Dauer 3 Tage	Summe der Gewichtsverluste der Versuchsreihen 1, 2 und 3	Vierte Reihe selbstständig. Dauer 9 Tage
	Gewichtsverlust	Gehalt an Zinn	Gehalt an Blei	Zinngehalt d. gelösten Metalles	Gewichtsverlust	Gewichtsverlust		
Proc.	Grm.			Proc.	Grm.	Grm.		
100	0,015	0,015	—	100,0	0,008	0,013	0,036	0,033
95	0,018	0,017	0,001	95,0	0,014	0,010	0,042	0,034
90	0,020	0,019	0,001	95,0	0,015	0,013	0,048	0,046
85	0,026	0,022	0,004	84,6	0,012	0,011	0,049	0,047
80	0,030	0,027	0,003	90,0	0,016	0,011	0,057	0,044
75	0,031	0,028	0,004	90,3	0,011	0,013	0,055	0,051
70	0,047	0,032	0,015	68,1	0,011	0,009	0,067	0,073
65	0,060	0,032	0,028	53,3	0,005	0,012	0,077	0,070
60	0,084	0,051	0,033	60,7	0,015	0,014	0,113	0,104
55	0,112	0,053	0,059	47,3	0,023	0,017	0,152	0,100
50	0,117	0,081	0,036	69,2	0,040	0,019	0,229	0,138
45	0,155	0,070	0,085	45,1	0,029	0,016	0,200	0,125
40	0,180	0,104	0,076	57,8	0,040	0,027	0,247	0,112
35	0,279	0,119	0,160	42,6	0,064	0,035	0,378	0,253
30	0,251	0,131	0,120	52,2	0,065	0,020	0,336	0,252
25	0,279	0,137	0,142	49,1	0,158	0,038	0,475	0,265
20	0,362	0,160	0,202	44,1	0,231	0,196	0,789	0,625
15	0,438	0,072	0,366	16,4	0,220	0,150	0,808	0,612
10	0,712	0,090	0,622	12,6	0,251	0,174	1,137	1,911
5	0,794	0,062	0,732	7,7	0,132	0,444	1,370	2,207
0	1,235	—	1,235	0	1,455	1,431	4,121	3,250

worfen waren, zeigt wiederum, dass die Mengen der gelösten Metalle nicht proportional der Einwirkungsdauer sind. Um einen sichereren Anhalt über das Verhältniss der Gewichtsabnahme zu der Grösse der angegriffenen Flächen zu gewinnen, als dies bei den mit Behältern angestellten Versuchen zu erreichen ist, hat der Verf. noch die nachstehenden Beobachtungen mit Platten aus verschiedenen Legirungen angestellt. Dieselben waren von oblonger Gestalt und hatten die Abmessungen von 120 $\times$ 60 Millim. Sie tauchten mit der langen Seite 20 Millim. tief in Essig, dessen Einwirkung sie während einer Zeitdauer von 3 Tagen ausgesetzt waren. Dreimal täglich wurde durch Schütteln der Gläser ihre Fläche benetzt. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Zinngehalt der Legirung	Verlust Grm.	Zinngehalt der Legirung	Verlust Grm.
100 Proc.	0,031	45 Proc.	0,087
95 „	0,033	35 „	0,264
85 „	0,035	25 „	0,308
75 „	0,039	15 „	0,990
65 „	0,046	5 „	1,689
55 „	0,071	0 „	2,730

Es zeigt sich auch hier die rasche Abnahme des Verlustes bei steigendem Zinngehalt der Legirungen.

Um das für die Praxis wichtige Verhalten der einen mässigen Zusatz von Antimon enthaltenden Legirungen zu prüfen, wurden aus Zinn-Bleilegirungen, von welchen 100 Th. mit 4 Th. Antimon versetzt waren, Becher von der Grösse der aus unvermischten Zinnlegirungen verfertigten hergestellt und mit diesen nun wie mit den Zinnbleibechern verfahren. Das Ergebniss der vier bezüglichen Versuchsreihen ist aus der *Tabelle* IV ersichtlich. Der in den Bechern gestandene Essig war durch suspendirte Metalloxyde stark getrübt und enthielt in allen Fällen Blei. Die Oberflächen der von dem Essig berührten Metalle waren mit einer dunkler als die Legirung gefärbten Metallschicht beschlagen. Auf den Flächen der sehr bleireichen Legirungen, welche wiederum einen verhältnissmässig stärkeren Angriff erfahren hatten, war eine schwarze, pulverförmige Schicht abgesetzt, welche viel fein zertheiltes Antimon nebst Oxyden enthielt.

Tabelle IV. Versuche mit den 4 Th. Antimon auf 100 Th. der Zinn-Bleilegirung enthaltenden Metallgemischen in Form conischer Becher von 50 Millim. oberem, 40 Millim. unterem Durchmesser und 65 Millim. Höhe. Lufttemperatur 22 bis 25°.

Zinngehalt der Legirungen	Erste Reihe Dauer 3 Tage	Zweite Reihe, unmittelbar angeschlossen Dauer 3 Tage	Dritte Reihe, unmittelbar angeschlossen Dauer 3 Tage	Summe der Gewichtsverluste der Versuchsreihen 1, 2 und 3	Vierte Reihe, selbstständig. Dauer 9 Tage
	Gewichtsverlust	Gewichtsverlust	Gewichtsverlust		
Proc.	Grm.	Grm.	Grm.		
100	0,012	0,010	0,010	0,032	0,037
95	0,018	0,010	0,012	0,040	0,039
85	0,017	0,011	0,011	0,039	0,037
75	0,034	0,014	0,010	0,058	0,038
65	0,052	0,014	0,010	0,076	0,060
55	0,084	0,013	0,014	0,111	0,107
45	0,157	0,020	0,016	0,193	0,161
35	0,362	0,111	0,043	0,516	0,252
25	0,581	0,302	0,201	1,084	1,043
15	0,454	0,305	0,227	0,986	1,080
5	1,050	0,825	0,729	2,604	2,211
0	1,035	0,940	0,990	2,965	2,510

Eine Vergleichung dieser Zahlenreihen mit den unter sonst gleichen Verhältnissen erhaltenen ergiebt, dass die antimonhaltigen Legirungen den reinen Zinn-Bleilegirungen ähnlich sich verhalten. Die Löslichkeit des Bleies nimmt mit dem Zinngehalte rasch ab; ein wesentlicher Einfluss des Antimons auf die Menge der gelösten Metalle stellte sich nicht heraus. Auch hier zeigt sich, dass bei dem ersten Angriffe des Essigs mehr Metall als bei der späteren Einwirkung in Lösung gehe, so dass, wie die vierte Reihe bekundet, der Metallverlust der Dauer der Einwirkung nicht proportional ist. Diese Versuche geben keinen Anlass, den Zusatz von Antimon aus sanitären Rücksichten für bedenklich zu erachten. Es vermehrt dieses Metall die Angreifbarkeit der Legirungen nicht und wird bekanntlich sowol durch das Zinn, wie durch das Blei leicht metallisch aus seinen Lösungen gefällt. Bekanntermaassen erhöht ein Antimonzusatz die Steifigkeit der Legirungen, weshalb dieses Metall den weicheren an Zinn ärmeren Legirungen oft beigegeben wird. Bei den vorstehenden Versuchen hatte die atmosphärische Luft unbeschränkt Zutritt. Dieselbe führt die Oxydation der Metalle, welche durch den Essig nur befördert wird, herbei. Dieses lässt sich durch einen Versuch direkt nachweisen. Zwei Legirungsplatten von 95 bezieh. 5 Proc. Zinngehalt wurden während einer Dauer von 3 Tagen in ein mit abgekochtem Essig ganz gefülltes, sodann luftdicht verschlossenes Glasgefäss gebracht und darauf der Gewichtsverlust der Platten ermittelt. Derselbe bezifferte sich:

bei der Legirung von 95 Proc. Zinngehalt auf 0,002 Grm.
" " " " 5 " " " 0,007 "

Nach einer Einwirkungsdauer von 6 Tagen betrug der Verlust der Platte:
von 95 Proc. Zinngehalt 0,003 Grm.
" 5 " " 0,008 "

Die Gewichtsabnahme ist also in diesem Falle ungleich kleiner als früher, und wahrscheinlich würden die Platten gar keinen Verlust erlitten haben, wenn die Luft von ihrer Oberfläche ganz entfernt gewesen wäre. Der Luftzutritt ist nur ein beschränkter, wenn die Gefässe bis zum Rande mit Essig gefüllt stehen bleiben, oder die Platten ganz unter Essig getaucht sind. Beides kommt in der Praxis wol nicht oft vor. Ein für die Deutung der in Rede stehenden Reaktionen wichtiges Moment ist die Fällung des Bleies aus dem metallhaltig gewordenen Essig durch die Legirung. Pleischl bestreitet die Möglichkeit der Fällung des Bleies durch das Zinn und stellt die Richtigkeit der älteren Beobachtungen in Zweifel. Verf. hielt es für angezeigt, auch über diesen Gegenstand direkte Versuche anzustellen, welche zu folgenden Ergebnissen führten. Bei den oben beschriebenen Versuchen ist in allen Fällen eine Farbenveränderung der von dem Essig berührten Metallfläche beobachtet worden, deren entschieden dunklerer, grauerer Ton schon einen grösseren Bleigehalt als den der Legirung andeutet. Auf der Innenfläche der Becher aus Legirungen von 40 bis 50 Proc. Zinngehalt hatten, wie oben bemerkt, Blättchen

sich abgeschieden, und diese bestanden im Wesentlichen aus Blei. Neben diesen die partielle Fällung des Bleies durch die Legirungen darthuenden Erscheinungen erschien von Interesse, eine Reihe von Versuchen anzustellen, welche zugleich einen zahlenmässigen Belag liefern und dabei das Verhalten der verschieden zusammengesetzten Zinn-Bleilegirungen erkennen lassen. Zu dem Ende wurden Platten von gleichen Abmessungen (80 Millim. lang, 35 Millim. breit), bestehend aus Legirungen von 95 bis 5 Proc. Zinngehalt, während 3 bezieh. 9 Tagen in eine angesäuerte, verdünnte Lösung von Bleizucker gebracht, welche in luftdicht verschlossenen Gläsern enthalten war. Dieselben wurden mittelst eines Sandbades auf der Temperatur von 30 bis 35° erhalten. Die Platten waren vor Beginn des Versuches und sind nach dessen Schluss gewogen worden. Es ergab sich nun, dass auf sämmtlichen Platten (mit Ausnahme der Platte aus reinem Blei) Ueberzüge und körnige metallische Absätze sich gebildet und die Gewichte der Platten sich vermehrt hatten. Der Absatz enthielt als wesentlichen Bestandtheil Blei. Wie die nachstehend aufgeführten Zahlen erweisen, haben die Platten von 85—55 Proc. Zinngehalt die grösste Gewichtszunahme erfahren; die aus reinem Blei bestehende Platte hatte einen geringen Gewichtsverlust erlitten:

Versuchsdauer	3 Tage	9 Tage
Reines Zinn	0,072 Grm.	0,071 Grm.
Legirung von 95 Proc. Zinn . .	0,088	0,141
„ „ 85 „ „ . .	0,106	—
„ „ 75 „ „ . .	0,105	0,140
„ „ 65 „ „ . .	0,104	0,136
„ „ 55 „ „ . .	0,102	0,135
„ „ 45 „ „ . .	0,073	0,136
„ „ 35 „ „ . .	0,088	0,141
„ „ 25 „ „ . .	0,094	0,146
„ „ 15 „ „ . .	0,052	0,098
„ „ 5 „ „ . .	0,017	0,035
Reines Blei	—0,014	—0,016

Die durch Ausscheidung des Bleies bewirkte Gewichtszunahme der Platten erklärt sich aus der Verschiedenheit der Aequivalentgewichte des Bleies und des Zinnes. Für 58 in Lösung gehende Gewichtstheile Zinn scheiden sich 103,5 Gewichtstheile Blei auf der Platte aus. Die Beobachtungen des Verf.'s stehen mit den älteren Wahrnehmungen von Proust, Klaproth und Hermbstädt im Einklange. Bei den Untersuchungen von Pleischl, auf Grund derer er die Fällbarkeit des Bleies bezweifelt, mögen Nebenumstände von Einfluss gewesen sein. Dass anscheinend geringe Umstände bei dieser Reaktion eine Rolle spielen, geht aus einer Bemerkung Fischer's hervor, dass aus einer verdünnten, nicht aber aus einer concentrirten Bleilösung durch Zinn Blei abgeschieden wird. Wie der Verf. beobachtete, übt die Wärme, dann auch die Zusammensetzung der auf dem bleihaltigen Essig reagirenden Zinnbleilegirung hierbei einen Einfluss aus. Die durch die erste Einwirkung des Essigs auf der Metallfläche

gebildete, dort stark adhärirende und die Einwirkung des Essigs erschwerende Schicht vermindert wol den Angriff der Metallflächen durch die Essigreste, die beim Entleeren der Gefässe darin zurückbleiben und etwas Metall aufnehmen, das nun bei der folgenden Befüllung des Gefässes mit Essig in letzteren übergeht. Man hat diesen Resten eine besondere Gefährlichkeit beigemessen und angenommen, dass eine erhebliche Menge löslichen Bleisalzes entstehe, die bei der späteren Benutzung des Gemässes von der eingegossenen Flüssigkeit aufgenommen werde. Um der Frage näher zu treten, ob die gehegte Besorgniss als begründet zu erachten ist, hat der Verf. folgende Versuche ausgeführt: Neun der bei den früheren Versuchen benutzten Cylinder von 250 Cubikcentim. Inhalt wurden, nachdem sie im Innern frisch polirt und mit einem in Spiritus getränkten Tuche ausgewischt waren, zweimal täglich während 8 Tagen mit dem Essig von der oben beschriebenen Beschaffenheit derart ausgeschwenkt, dass ein kleiner Rest davon darin verblieb. Bei der folgenden Spülung gelangte das in der Zwischenzeit durch den Essigrest gelöste Metall in den Spülessig, der nun wiederholt in dieser Weise benutzt und schliesslich auf seinen Metallgehalt und zwar mit der Maassgabe untersucht wurde, dass eine direkte Bestimmung des Bleies stattfand. Nachstehende Tabelle enthält die bezüglichen Versuchsresultate:

Tabelle V. Mengen von Zinn und Blei, welche während 8 Tagen bei 16maligem Ausspülen der Zinn-Bleigemässe (0,25 Liter Inhalt) von dem dazu benutzten Essig aufgenommen worden.

Zinngehalt der Legirung Proc.	Gelöstes Zinn Grm.	Gelöstes Blei Grm.	Zinngehalt der Legirung Proc.	Gelöstes Zinn Grm.	Gelöstes Blei Grm.
100	0,080	—	50	0,048	0,029
90	0,074	0,003	40	0,050	0,029
80	0,084	Spuren	30	0,052	0,051
70	0,082	0,009	20	0,038	0,051
60	0,072	0,020			

Die zu Anfang des Versuches blanke Innenwand der Gefässe war mit einer grauen Oxydschicht belegt; der Essig war wiederum durch Oxydflocken mehr oder weniger stark getrübt. Nach diesen Beobachtungen, welche mit den früheren im Einklange stehen, und deren Ergebniss auf den schützenden Einfluss der unlöslichen Oxydhaut zurückzuführen ist, dürfte mit Rücksicht auf die geringen Mengen der gelösten Metalle die bezüglich der Wirkung der Essigreste gehegten Besorgnisse wol nicht begründet, aber es dürfte zu empfehlen sein, das Ausscheuern der Gefässe thunlichst zu vermeiden. Einen erheblichen Einfluss auf diese Reaktion übt die Wärme aus. Die Einwirkung ist

nämlich bei niederer Temperatur merklich geringer als bei höherer. Als die aus antimonhaltigen Zinnlegirungen bestehenden Becher mit dem Essig von obiger Stärke 3 Tage bei einer Lufttemperatur von nur 15° stehen blieben, ergaben sich folgende Werthe für deren Metallverlust:

Zinngehalt der Legirung	Verlust Grm.	Zinngehalt der Legirung	Verlust Grm.
100 Proc.	0,015	45 Proc.	0,064
95 „	0,018	35 „	0,199
85 „	0,015	25 „	0,415
75 „	0,020	15 „	0,407
65 „	0,021	5 „	0,855
55 „	0,060	0 „	0,950

Die Beträge sind kleiner als die in Tabelle IV zusammengestellten. Von Einfluss ist auch die Beschaffenheit des Essigs; reine verdünnte Essigsäure wirkte weniger intensiv als gleich starker Handelsessig, welcher nach dem Verf. etwas Alkohol nebst färbenden organischen Stoffen u. dgl. enthält.

Die Beobachtung Vauquelin's, dass der in Zinn-Bleibechern gestandene Wein, nicht der darin befindliche Essig, bleihaltig geworden war, veranlasste den Verf., Versuche mit Essig anzustellen, dem $^1/_4$ seines Volums von einer Weinsäurelösung (von gleichem Sättigungsvermögen wie der Essig) zugefügt worden war. Es dienten zu diesem Versuche Platten von 120 Millim. Länge, 60 Millim. Breite, welche 20 Millim. tief in die Säure tauchten. Die Dauer des Versuches betrug 3 Tage, die Lufttemperatur war 22°. Durch Schütteln wurden die Platten täglich zweimal benetzt:

Zinngehalt der Legirung	Gewichtsverlust der Platten im vermischten Essig Grm.	unvermischten Essig Grm.
85 Proc.	0,231	0,044
65 „	0,233	0,053
45 „	0,247	0,055

Also mehr als die vierfache Menge Metall war durch die Mitwirkung der Weinsäure in Lösung gegangen. Die hauptsächlichsten Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung sind kurz folgende: 1) Die Angreifbarkeit der Legirung vermindert sich und zwar verhältnissmässig rasch mit dem steigenden Zinngehalte. Eine Ausnahmestellung einzelner Legirungen ist nicht erkennlich. 2) Die mit Antimon (4 Proc.) versetzten Legirungen verhalten sich nicht wesentlich anders, als die reinen Zinn-Bleilegirungen. 3) Der Angriff des Essigs auf die frisch bearbeiteten Flächen ist namhaft grösser als auf die mit Oxyd belegten. 4) Die in Lösung gehenden Metalle enthalten im Verhältniss zur angegriffenen Legirung mehr Zinn als letztere, in Folge der Ausscheidung des Bleies aus dem metallhaltig gewordenen Essig. 5) Von wesentlichem Einflusse ist der Zutritt der Luft, die Temperatur und die Beschaffenheit

des Essigs. Es ist wiederholt die Ansicht ausgesprochen worden, dass erst die neueren Untersuchungen (von Pleischl, Reichelt) die *Gesundheitsgefährlichkeit der Zinn-Bleilegirungen* in das rechte Licht gestellt hätten, indem durch sie erwiesen wäre, dass selbst die sehr zinnreichen Legirungen an Essig Blei abgeben, und die Besorgniss nahe läge, dass dies bei den in der Praxis öfter angewendeten zinnärmeren Compositionen in ungleich höherem Maasse, als man früher angenommen, der Fall wäre. Ob und in wie weit dieses Bedenken gerechtfertigt ist, lässt sich aus den gedachten Untersuchungen nicht erkennen, weil sie den zur Beurtheilung jenes Punktes erforderlichen, durch Zahlen begründeten Anhalt nicht darbieten. Hierzu bemerkt der Verf., dass, wie die vorstehenden Tabellen zeigen, werden von dem Essig die an Zinn ärmeren Legirungen allerdings stärker als die besseren Compositionen angegriffen; aber es nimmt, insbesondere in der oberen Region der ersteren Reihe, die Angreifbarkeit der Gemische doch wol nicht in dem Verhältnisse zu, wie dies vielfach angenommen sein dürfte. Auch die Menge der von den schon als schlechter geltenden Compositionen abgegebenen Metalle (Legirungen mit 20—25 Proc. Blei) ist nicht um so viel beträchtlicher als der Metallverlust der ihnen nahe stehenden edleren Legirungen, dass, wenn die Gefahrlosigkeit der Legirungen von 10 Proc. Bleigehalt zugestanden wird, die mit 20 bis 25 Proc. unbedingt als gesundheitsgefährlich erachtet werden müssten. Hierbei komme noch in Betracht, dass die Versuche über den Metallverlust, welcher überhaupt nicht sehr beträchtlich ist, unter Bedingungen erfolgten, welche den Angriff sehr begünstigen und in der Praxis der Regel nach nur selten vorkommen dürften, indem wol selten während mehrerer Tage stärkster Essig in offenen Geschirren stehen bleibt. Die hier und da gehegten Bedenken dürften sich auch wesentlich durch die Vergleichung des Verhaltens der Zinn-Blei- und der gebräuchlichen Silberlegirungen abmindern. Der Verf. hat darüber folgenden Versuch angestellt: Ein in der Ehrenberg'schen Silberwaarenfabrik gefertigter, noch unpolirter Silberbecher von 0,735 Feingehalt, welcher nahezu die Grösse der aus den Zinn-Bleilegirungen hergestellten conischen Becher hatte, wurde gleichzeitig mit letzteren unter denselben Verhältnissen und während der gleichen Zeit der Einwirkung des Essigs unterworfen. Die Gewichtsverluste, welche dieser Becher nach Verlauf von jedesmal 3 Tagen erlitten hatte, sind folgende:

1.	Versuch,	Gewichtsverlust	0,102	Grm.
2.	„	„	0,099	„
3.	„	„	0,082	„

Der in dem Becher gestandene Essig war durch Kupfersalz deutlich grün gefärbt und enthielt nur dieses Metall, keine Spur Silber. Die Innenflächen der Becher waren nach dem Abspülen völlig blank, und nicht die geringste Menge eines in Essig unlöslichen Beschlages konnte wahrgenommen werden.

Es ist eine öfter gestellte, aber schwer zu beantwortende Frage, bei welchem Bleigehalte die Gesundheitsgefährlichkeit der Zinn-Bleilegirungen beginnt. Erachtet man die Gefährlichkeit des Bleies (und Zinnes) nicht grösser als die des Kupfers, so dürften die Blei-Zinnlegirungen von einem den gedachten Procentsatz nicht überschreitenden Bleigehalt nicht gefährlicher als die gebräuchliche Silbercomposition sein, deren Benutzung zu Essgeschirr erfahrungsmässig unbedenklich ist. Mit Rücksicht hierauf dürften die von Pleischl u. A. ausgesprochenen Bedenken nicht ganz begründet sein, wenngleich sich geltend machen lässt, dass gewisse Fälle in der Praxis vorkommen, bei welchen Gesundheitsschädigungen durch Abgabe von Metall, namentlich an saure Speiseflüssigkeiten u. a. stattfinden können. Es würde dies z. B. der Fall sein bei Büchsen bezieh. Büchsendeckeln für Fruchtconserven, bei den Umschlägen zum Einhüllen von Schnupftabak u. dgl. Für diese Fälle würde aber die Benutzung auch der Silber-Kupferlegirungen wegen der Abgabe von Kupfer unzulässig erscheinen, und es dürfte aus ihnen sich kein durchschlagender Grund gegen die Verwendung der bisher zur Anfertigung von Speisegeräthen üblichen Zinn-Bleilegirungen geltend machen lassen. Für derartige Zwecke würden auch andere zur Herstellung von Wirthschaftsgeräthen dienende Metalle und Metallgemische, z. B. Kupfer, Neusilber, ungeeignet erscheinen. Was im Speciellen noch die zur Herstellung der Gemässe dienenden Compositionen betrifft, so kommt bezüglich der letzteren ausser der sanitären Rücksicht und der Verminderung des Rauminhaltes durch chemischen Angriff der Innenwände noch wesentlich das Moment in Betracht, dass das Material der Gemässe eine entsprechende Widerstandsfähigkeit gegen Stoss und Druck besitzen und auch insofern eine genügende Garantie gegen Veränderung des Rauminhaltes der Gemässe darbieten muss. Bezüglich dieses Punktes ist nun geltend zu machen, dass die Festigkeit der Legirung verhältnissmässig rasch mit dem wachsenden Bleigehalte sich verringert. Zu Beobachtungen dieser Art erwiesen sich die zu obigen Versuchen benutzten cylindrischen Behälter sehr geeignet. Es zeigte sich, dass die aus den an Blei reicheren, weicheren Legirungen gefertigten Gemässe wesentlich leichter Formveränderungen als die nach der Bestimmung der Normal-Eichungs-Commission legirten Gemässe erfahren. Vergleicht man die Becher von 80 Proc. Zinngehalt mit denen, welche aus 70 bezieh. 60procentigen Legirungen gefertigt sind, so zeigt sich bezüglich der Widerstandsfähigkeit eine merkliche Verschiedenheit, welche nicht zu Gunsten der Verwendung von weniger als 80 Proc. Zinn enthaltenden Compositionen spricht. Hierzu kommt noch, dass letztere verhältnissmässig leicht anlaufen, worin ebenfalls ein bemerkenswerther Uebelstand beruht. Die mit Antimon versetzten, an Zinn ärmeren Legirungen sind allerdings fester, aber auch spröder als die unvermischten Zinn-Blei-Compositionen. Da sie ausserdem leicht anlaufen, so eignen sie sich nicht zur Herstellung von Litergefässen. —

Literatur.

1) A. Krupp, Die Legirungen. Handbuch für Praktiker, enthaltend die Darstellung sämmtlicher Legirungen, Amalgame und Lothe für die Zwecke aller Metallarbeiter etc. Mit 11 Abbildungen. Wien, Pest und Leipzig 1879. A. Hartleben's Verlag.

Eine ziemlich vollständige und mit Sachkenntniss und Kritik geschriebene Zusammenstellung dessen, was die Literatur auf dem Gebiete der Metallurgie und Technologie bezüglich der Legirungen darbietet. L. B.

Galvanotechnik.

Da Kobalt ebenso widerstandsfähig gegen atmosphärische Einflüsse ist wie Nickel, aber eine schönere weisse Farbe und grössere Härte und Zähigkeit besitzt als dieses, auch seit kurzer Zeit von den Vereinigten Staaten und Deutschland aus metallisches Kobalt in den Handel gebracht wird, das aus neucaledonischen Erzen gewonnen ist, und die Produktion voraussichtlich bald sehr bedeutend werden wird, so hat Gaiffe [1]) (in Paris), *rue St. André des Arts 40,* neuerdings umfassendere Versuche mit dem Verkobalten angestellt. Das Bad, auf welches er den galvanischen Strom einwirken lässt, besteht aus einer neutralen Lösung von Kobalt-Ammoniak-Sulfat. (Böttger [2]) empfahl eine mässig concentrirte Lösung von Ammoniumkobaltchlorür. D. Red.) Die Herstellung fest anhaftender Niederschläge machte einige praktische Schwierigkeiten bezüglich des Beizens und der Intensität des Stromes; nachdem diese aber einmal überwunden sind, geht der Niederschlag des Kobalt fast ebenso rasch vor sich wie der des Nickel. Gaiffe hat so sehr schöne galvanische Basreliefs hergestellt. Kupfergegenstände, mit einer dünnen Kobaltschicht überzogen, zeigen einen Glanz, der sich dem des Silbers nähert. Als wichtigste Verwendung des Verkobaltens bezeichnet aber Gaiffe die zum Ersatz des sogenannten Verstählens und des Vernickelns von Kupferstichplatten, da das Kobalt nicht so leicht oxydirt wie das Eisen, härter ist als Eisen und Nickel, namentlich aber die für den vorliegenden Zweck ausserordentlich wichtige Eigenschaft besitzt, sich in verdünnten Säuren zu lösen, welche das Kupfer nicht angreifen, während Nickel sich von einer Kupferplatte nicht entfernen lässt, ohne dieselbe zu beschädigen. — Weston [3]) (in Newark, Vereinigte Staaten) liess sich ein Verfahren zum Vernickeln von Metallen auf elektrolytischem Wege patentiren (D. R. P. Nr. 6741 vom 15. December 1878). Der Patentinhaber hatte wahrgenommen, dass bei dem elektrolytischen Vernickeln die Bildung von basischen Nickelsalzen an der Kathode ganz und gar vermieden wird,

---

1) Gaiffe, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 294 (vergl. Jahresbericht 1878 p. 214).

2) Jahresbericht 1876 p. 219.

3) Weston, Chem. Zeit. 1879 Nr. 35 p. 491.

wenn die zur Verwendung kommende Flüssigkeit eine *Lösung von Borsäure oder von Borsäureverbindungen* enthält. Der Niederschlag wird durchaus gleichmässig, ist schön weiss, lässt sich leicht poliren und haftet fest an der Unterlage. Eine gute Lösung ist z. B. 5 Thle. Chlornickel und 2 Thle. Borsäure, sowie 2 Thle. Nickelsulfat und 1 Thl. Borsäure, besonders wenn man derselben noch Aetzkali, Aetznatron oder Aetzkalk so lange zusetzt, als sich der durch den Zuschlag gebildete Niederschlag noch auflöst. — Ferner sei Borsäure sehr geeignet, als Zusatz zu Lösungen von Eisen-, Kupfer-, Kobaltsalzen, sowie allen in der Galvanoplastik zur Verwendung kommenden Lösungen zu dienen. — Zu Matrizen für die Galvanoplastik[1]) verwendet man mit Erfolg ein Präparat aus Ozokerit (Erdwachs). Dieses Präparat giebt die grössten Feinheiten und Contouren des Originals vollkommen wieder, so dass die galvanischen Niederschläge ohne Schwierigkeiten abgehoben werden können, auch gestattet dasselbe eine beliebig oftmalige Verwendung. Da Ozokerit ein Nichtleiter der Elektricität ist, so wird derselbe wie bei allen anderen ähnlichen Methoden durch Silber- und Graphitpulver an seiner Oberfläche leitend gemacht. —

Literatur.

1) Georg Seelhorst (Secretair am Bayerischen Gewerbemuseum zu Nürnberg), Katechismus der Galvanoplastik. Ein Handbuch für das Selbststudium und den Gebrauch in der Werkstatt. Zweite, vollständig umgearbeitete Auflage. Mit Titelbild und 40 in den Text gedruckten Abbildungen. Leipzig 1879. J. J. Weber.

Ein vortreffliches Buch, das Jedem unentbehrlich ist, welcher sich über Galvanotechnik, theoretisch oder praktisch, unterrichten will.

Nickel.

R. Flechner[2]) (in Salzburg) veröffentlichte eine Abhandlung über das Vorkommen und die Ausbeuteverhältnisse der Nickelfundstätten Europa's[3]), aus welcher wir einen Auszug geben. Bei der Darstellung von Nickel kommen folgende *vier* Gruppen von Rohmaterialien in Betracht:

α) Nickelerze, in denen der Nickelgehalt an Schwefel gebunden (sogen. Pyrite) ist;

β) Nickelerze, in welchen der Nickelgehalt mit Arsen legirt ist (eigentliche Nickelkiese);

γ) Nickelerze, in denen der Nickelgehalt in oxydirtem Zustande in einer Silicatverbindung enthalten ist (Pymelit, Garnierit, Numeït);

δ) nickelhaltige Abfall- und Nebenprodukte aus Kupfer- und Silberhüttenprocessen herrührend.

---

1) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 381.
2) R. Flechner, Dingl. Journ. 232 p. 256 und 363.
3) Jahresbericht 1877 p. 209; 1878 p. 215.

Auch finden sich Combinationen von α und β, sowie durch Verwitterung aus diesen beiden entstandene Oxydationsprodukte, sowie endlich Nickel-Antimon-Verbindungen. Die in Gruppe α gehörigen Nickelerze nehmen unter den Nickelaufschlüssen Europa's den ersten Rang ein; doch stehen die betreffenden Mineralien in ihrem relativen Nickelgehalt, der nur selten 4 Proc. übersteigt, meistens aber im Mittel der zur Verhüttung gelangenden Grubenausbeuten zwischen 1 und 2 Proc., mitunter sogar unter 1 Proc. sich bewegt, weit unter den Nickelerzen β, und welche in ihren reichsten Aufschlüssen bis 40 Proc. und im Mittel der zur Verhüttung gelangenden Grubenausbeuten meistens zwischen 10 und 15 Proc. Nickel enthalten. Die Erzgattung γ ist in Europa (Schottland, Spanien) nur in untergeordneten, in technischer Hinsicht nicht in Betracht kommenden Mengen gefunden worden. In Amerika kennt man diese Erze schon längere Zeit in Californien; doch sind auch dort die Aufschlüsse sehr unbedeutend. In neuester Zeit jedoch wurde bekanntlich dieses Nickelmineral (Pymelit, Garnierit, Numeït) in bedeutender Menge in Neu-Caledonien (Australien) aufgeschlossen. In den meisten der grösseren Kupfererzaufschlüsse, sowie auch in vielen Silbererzlagerstätten Europa's, findet sich in kleinen Mengen nickelhaltiger Pyrit eingemengt. Diese nickelhaltigen Erze, welche da und dort als unbeachtete Beimengung anderer Werthmineralien mitgebrochen werden, spielen jedoch in ihrer Gesammtheit immerhin eine nicht zu unterschätzende Rolle in der Nickelfabrikation, indem deren Nickelgehalt, soweit dies ohne Beeinträchtigung und Störung des Haupthüttenprocesses möglich, in Abfall- und Nebenprodukten angesammelt an eigentliche Nickelhütten abgegeben wird, wo er dann nach Anhäufung von lohnenden Mengen zu Gute gebracht wird. Die absolute Ziffer dieses aus solchen Abfall- und Nebenprodukten (Gruppe δ) jährlich producirten Nickelmetalles ist schwer festzustellen, da bei den grossen und raschen Schwankungen der Nickelpreise sich der Begriff „lohnendes Nickelrohmaterial“ fortwährend ändert. Im Lauf der letzten 6 Jahre schwankte diese Ziffer wol zwischen 100 und 600 Ctr. Nickelreingehalt. In dieser Richtung erwähnt der Verf., dass in den Jahren 1871 bis 1873, wo der Nickelpreis einer nie dagewesenen Höhe entgegen ging (die in der Ziffer von 38 Mark für 1 Kilo ihren Gipfelpunkt erreichte), auf einer Nickelhütte Deutschlands Eisenausscheidungen (Eisensauen aus Kupferhüttenprocessen herrührend), die neben 70 und 80 Proc. Eisen und 5 bis 8 Proc. Kupfer 2 bis 3 Proc. Nickel und Kobalt enthielten, und die in sehr schwer zu zerkleinernden Klumpen von 150 bis 300 Kilo Gewicht der Verarbeitung sowol in mechanischer, als auch in metallurgischer Hinsicht sehr grosse, mit bedeutenden Kosten verbundene Schwierigkeit entgegensetzten, in grossen Mengen in Verhüttung gezogen wurden, und dass von diesem Abfallprodukt sich nach Hunderten von Tonnen zählende Mengen an verschiedenen Kupferhütten angesammelt vorfanden, die nun seit dem Fallen der Nickelpreise, der heute den vierten Theil der oben erwähnten Ziffer, nämlich 9 Mark für



1 Kilo beträgt, wieder ebenso wie vor 1872 als vollständig werthloser Abfall den Schlackenhaufen vermehren helfen. Den wichtigsten Posten in der Gruppe δ bildet die in Freiberg und an anderen deutschen Silberhütten bei Verarbeitung amerikanischer Silbererze als Nebenprodukt fallende Nickelspeise (Kobaltspeise).

Bezüglich der Gruppe α steht oben an Scandinavien. Oben an steht dort der etwa 10 Meilen südwestlich von Christiania bei Nakkerud gelegene Aufschluss, welcher als Ringeriges Nickelwerk das Objekt des reichsten Nickelbergbaues Europa's ausmacht. Der Magnetkies erscheint dort zwischen Gabbro in Stöcken eingelagert, hält in seinen reichsten Stufen bis zu 4 Proc. und im Mittel der an die Hütte gelangenden Produktion $1^3/_4$ Proc. Nickel mit etwa 1 Proc. Kupfer. Die dortige Grubenausbeute wird in der Hüttenanlage zu einem Halbprodukte von etwa 55 bis 60 Proc. Nickel (und 25 bis 30 Proc. Kupfer) concentrirt und in dieser Form an englische und deutsche Nickelhütten verwerthet. Weiter herab an der südlichen Küste Norwegens bei Kragerö wurden ebenfalls grössere Ablagerungen dieses Minerales aufgefunden. Der nickelhaltige Magnetkies, auf welchen der Krageröer Nickelbergbau angelegt ist, erscheint meistentheils nur feinkörnig eingesprengt und hält in den reichsten Stufen nicht über 3, im Mittel der Jahresproduktion $1^1/_4$ Proc. Nickel [1]). Das Erz wird an Ort und Stelle durch Concentrationsschmelzen, Raffinations-, Röstungs- und Reduktionsprocesse zu einer von Eisen und Schwefel vollständig freien Nickelkupferlegirung verarbeitet. Auch an dem südlichen Punkt der norwegischen Küste bei Christiansand ist ein grösseres Vorkommen nickelhaltigen Magnetkieses aufgeschlossen worden. In Schweden ist unter den abbauwürdigen Nickelaufschlüssen der Nickelbergbau Klefva hervorzuheben. Das in Klefva aufgeschlossene Nickelmineral hält in den reichsten Stufen $2^1/_2$ bis 3 Proc. Nickel und im Mittel der Jahresproduktion $1^1/_4$ Proc. Nickel und unter $^1/_2$ Proc. Kupfer. Zwei andere bei Falun gelegene, 25 Kilometer von einander entfernte Aufschlüsse sind unter den Namen Grube Slättberg und Grube Kusa seit einer Reihe von Jahren Gegenstand bergmännischer Ausbeute. Diese beiden Gruben bilden mit dem Hüttenwerke Sagmyra (30 Kilometer nordwestlich von Falun gelegen) ein zusammengehöriges Ganze unter dem Namen Nickelwerk Sagmyra. Der auf Slättberg aufgeschlossene Magnetkies hält in seinen reichsten Stufen $1^1/_2$ Proc. Nickel, im Mittel der Jahresproduktion etwa $^3/_4$ Proc. Die Grube Kusa liefert Stufen mit über $2^1/_2$ Proc. Nickel. Ausser den genannten Werken hat Scandinavien noch zwei kleine Nickelwerke, nämlich Nickelwerk Rom in Norwegen, wenige Meilen südöstlich von Christiania, an der Küste des Fjords von Christiania und Lünne-Nickelwerk an der Küste des botnischen Meeres bei Hudigswall.

1) Vergl. die Mittheilung von Fr. Bode über den Magnetkies von Kragerö, Jahresbericht 1878 p. 240.

Nur der bei weitem kleinere Theil des in Scandinavien ausgeförderten Nickelgehaltes wird an Ort und Stelle zu reiner, von allen schädlichen Beimengungen befreiter Waare ausgearbeitet — nämlich die Ausbeute auf Kragerö und ein Theil der Ausbeute auf Klefva — der übrige Theil geht in Halbprodukten von 30 bis 60 Proc. Nickelgehalt an englische und deutsche Nickelhütten. Das Concentriren des Nickels wird auf allen scandinavischen Nickelhütten durch wiederholtes verschlackendes Einschmelzen der jedesmal wieder gerösteten Zwischenprodukte bewerkstelligt; nur auf Sagmyra findet dabei eine erwähnenswerthe Modifikation statt. Es wird daselbst das unmittelbar aus den Erzen erhaltene erste Schmelzprodukt, welches 3 bis 5 Proc. Nickel enthält, im granulirten, ungerösteten Zustand in kalter verdünnter Schwefelsäure längere Zeit durch eigene Rotationsapparate bewegt, wobei ein Theil des Eisengehaltes in Lösung geht und das Nickelprodukt auf einen Nickelgehalt von 12 bis 14 Proc. angereichert den Apparat verlässt. Die Schwefelsäure wird an Ort und Stelle beim Rösten roher Erze erzeugt. Der Nickelverlust dabei ist äusserst klein und bei weitem geringer, als bei der das gleiche Concentrationsresultat erzielenden Schmelzarbeit. Ausserdem fällt hierbei Eisenvitriol als gut verwerthbares Nebenprodukt. Der geringe Gehalt der Erze macht selbstverständlich die Gewinnung und Concentrirung derselben sehr kostspielig, und finden alle die eben besprochenen Aufschlüsse bei einem Nickelpreise von 10 Mark für 1 Kilo die Grenze, unter welcher der Werksbetrieb nur mit Schaden und Einbusse möglich. Es haben daher auch bei dem gegenwärtigen niederen Nickelpreise von 8 bis 9 Mark die Nickelbergbaue Schwedens und Norwegens ihre Thätigkeit theils ganz eingestellt, theils auf das äusserste Minimum eingeschränkt.

In Mitteleuropa, speciell Deutschland, sind nur zwei Aufschlüsse von Nickelerzen aus der Gruppe α bekannt, deren Ausbeutung erwähnenswerthe Produktionsziffern liefert. Von diesen ist einer bei Dillenburg in Nassau gelegen, wo ein Pyrit mit 6 Proc. Nickel und 5 Proc. Kupfer vorkommt. Der zweite Aufschluss liegt im oberen Rheinthale bei St. Blasien und war dort ein Pyrit von 2 bis $2^1/_2$ Proc. Nickel mit etwa $^3/_4$ Proc. Kupfer durch eine Reihe von Jahren abgebaut und zu einem eisenfreien Concentrationsstein verarbeitet an andere Nickelhütten verwerthet worden. Ein weit ausgedehnteres und ergiebigeres Vorkommen von nickelhaltigem Pyrit war ferner in Piemont in Val Sesia nächst Varollo (Varallo? d. Red.) vor länger als 10 Jahren aufgeschlossen worden. In Diorit, zunächst seiner Berührungsfläche mit dem Gneis, treten Gangklüfte auf, welche nickel- (und kobalt-) haltigen Magnetkies in Hornblende dicht eingesprengt führen. Das an die Hütten gelangende geschiedene Erz hält im Durchschnitt $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Proc. Nickel, $^1/_2$ bis $^3/_4$ Proc. Kobalt und eben so viel Kupfer. Die hohe Lage der Gruben und sonstige lokale Eigenthümlichkeiten machen dieses Erz, beziehentlich den Nickelgehalt in denselben, schon sehr kostspielig, ehe es zur Verhüttung gelangt, und

ist ferner bei den dortigen Brennstoffverhältnissen und dem geringen Gehalt an Nickel die Concentrationsarbeit mit grossen Kosten verbunden.

Die Gruppe β enthält die an relativem Nickelgehalt reichsten Erze; doch wurden solche bisher noch nicht über so ausgedehnte Strecken verbreitet und in solchen Massen angesammelt angetroffen, wie jene der Gruppe α. Einen durch die Reinheit und Hochhältigkeit seiner Erze hervorragenden Platz unter den diesbezüglichen Aufschlüssen nimmt unbestritten der Nickelberg bei Schladming ein. Die dortigen Nickelerze halten im Mittel der ganzen Jahresausbeute, da neben dem reichen Rothnickelkies von 35 bis 40 Proc. Reingehalt und reinem Weissnickel von 18 bis 25 Proc. Gehalt doch auch ärmere Mittel brechen, im Durchschnitt 11 Proc. Nickel, 1 bis 2 Proc. Kobalt, 0,25 bis 0,5 Proc. Kupfer. Die gleichzeitig vorkommenden Fahlerze halten 8 bis 12 Proc. Kupfer, 2 bis 3 Proc. Nickel und Kobalt und bis 0,25 Proc. Silber. Die Schladminger Nickelerze wurden seit dem Bestehen des Bergbaues als Nickelgrube in der Nickelhütte zu reinem, 93 bis 96 Proc. haltigem Nickelmetall verarbeitet. Die bezügliche Nickelhütte, welche anfangs bei Gloggnitz in Niederösterreich bestand und seit 1847 in die Nähe des Bergbaues nach Mandling bei Schladming versetzt worden war, wurde schon 1824 vom Hofrath v. Gersdorff errichtet und ist überhaupt als die älteste Nickelhütte Europa's zu betrachten, da vor Eröffnung derselben die Darstellung von Nickelmetall nur in das Bereich chemischer Laboratorien gehörte. v. Gersdorff war der erste, welcher Nickelmetall centnerweise darstellte, und er verwendete als erstes Rohmaterial hierzu die an vielen Orten als werthloser Abfall angesammelte Nickelspeise, welche bei der Darstellung von Smalte abfiel. Ein ausgedehnteres Vorkommen von Nickelarsen-Erzen findet sich im nördlichen Ungarn in Ausläufern der Karpathen, auf dessen Aufschluss sich die Nickelgruben von Dobschau bewegen. Es treten daselbst in Gabbro, welcher auf Talkschiefer liegt und von einem sehr mächtigen Flötz von Spatheisenstein überlagert wird, Gangklüfte in verschiedener Streichungsrichtung auf, deren wesentliche Ausfüllung Hornblende, Thonschiefer, Kalkstein und Spatheisenstein bilden und in denen Einlagerungen von Arsenmetallen in linsenförmigen Stöcken auftreten. Die derben Stöcke von Arsenmetallen halten jedoch in den reinsten Stufen nie über 18 bis 22 Proc. Nickel und hierbei grosse Mengen von Kobalt, dessen relatives Verhältniss zum Nickel zwischen 1 Th. Kobalt auf 2 Th. Nickel und 1 Th. Kobalt auf 4 Th. Nickel schwankt. Neben reichen Nickelerzen brechen auch grosse Mengen Arsenkies mit 2 bis 3 Proc. Nickel, und herab bis 0,25 Proc. und selbst nur Spuren von Nickel. Die reichen Erze bis zu 12 Proc. Nickel und Kobalt herab wurden unmittelbar von der Grube weg nach England (Birmingham), Sachsen (Oberschlema) und Westfalen, die mittleren bis zu 4 bis 3 Proc. Nickel und Kobalt herab an die von Dobschau 100 Kilometer südwärts gelegene Loszonzer Nickelhütte verkauft, die ärmeren unter 3 Proc. haltigen bis auf weiteres

angesammelt. Seither sind in unmittelbarer Nähe des dortigen Bergbaues zwei Nickelhütten, die Georgshütte und die Phönixhütte, erstanden, welche theils auf trockenem, theils auf nassem Wege reines Nickelmetall darstellen. Abbauwürdige Aufschlüsse von Nickel-Arsen-Erzen finden sich ferner in Sachsen bei Schneeberg und Annaberg mit lohnendem Bergbau im Betriebe. Der Aufschluss eines Nickel-Kobalt-Arsen-Erzes von geringem Gehalte und mit Kupferkies vergesellschaftet, bildet das Angriffsobjekt des im Salzburgischen gelegenen Leoganger Nickelbergbaues. Das Nickelerz findet sich daselbst in Kalkspathgängen und enthält im Durchschnitt der an die Hütte gelangenden Jahresproduktion 2 bis 2,5 Proc. Nickel und 1 bis 1,5 Proc. Kobalt. Kleinere Aufschlüsse von Nickel-Arsen-Erzen finden sich bei Richelsdorf (Provinz Hessen-Nassau), bei Siegen, bei Harzgerode (im Harz), Kamsdorf (in Thüringen), Baden in den Pyrenäen und noch an anderen Orten; doch ist von keinem derselben bekannt, dass er bisher Objekt eines ergiebigen und umfangreichen Bergbaues geworden. —

George Ph. Schweder[1]) lieferte unter der Ueberschrift: Verhüttung geschwefelter Nickelerze mit besonderer Berücksichtigung der dabei stattfindenden chemischen Reaktionen wichtige und lehrreiche Beiträge zur Metallurgie des Nickels, welche wir auszugsweise mittheilen. Während man in früheren Zeiten das Nickel allein aus arsenikalischen Erzen gewann, hat seine Herstellung aus geschwefelten Erzen, seit einigen Jahrzehnten begonnen, mit der Zeit grosse Bedeutung gewonnen, und es wird heute der bei Weitem grösste Theil des Nickels aus letzteren dargestellt. So viel man weiss, war es Berzelius, der 1838 in dem bei Klefva in Schweden vorkommenden Magnetkies Nickel entdeckte, und erst später fand man dasselbe auch in anderen Orts vorkommenden Magnet- und Schwefelkiesen. Diese Kiese, welche stets mit Kupfererzen, namentlich mit Kupferkies gemengt vorkommen, öfters aber auch noch Zinkblende und Arsenerze führen, enthalten zwischen 0,5 bis 5 Proc. Nickel nebst einer geringen Menge Kobalt. Dem Verf. ist sogar eine Probe Magnetkies zugegangen, der ausser 20,24 Proc. Gangart 0,9 Proc. Cu und 7,93 Procent Ni + Co enthielt, so dass also auf den reinen Magnetkies 10,27 Proc. Ni + Co kommen. Sie bilden das einzige geschwefelte Rohmaterial, welches auf Nickel verschmolzen wird. Ihr Vorkommen ist zumeist derb, zuweilen auch eingesprengt, in Gängen oder Lagern. Es wird behauptet, dass, wo die Kiese an demselben Orte derb und eingesprengt vorkommen, die eingesprengten die nickelreicheren sind. Die hauptsächlichsten Gruben, wo diese Erze gewonnen werden, befinden sich bei Dillenburg und St. Blasien in Deutschland, Varallo in Piemont, Gap in Pennsylvanien, Klefva und Sågmyra in Schweden, Ringerige, Senjen, Sigdal, Espedalen, Evje, Bamble, Rom und Glorud in Norwegen,

1) George Ph. Schweder, Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 45 p. 377; 46 p. 385; 47 p. 394; 48 p. 409; 50 p. 421; 1879 Nr. 3 p. 18; 10 p. 79; 13 p. 106; 14 p. 122.

und werden dieselben an den Gruben, wenn auch nicht auf ein fertiges, so doch auf ein transportzahlendes mehr oder weniger reiches Zwischenprodukt verschmolzen. Von allen Ländern zeichnet sich besonders das letztere, Norwegen, durch das fast unbegrenzt zu nennende Vorkommen nickelhaltiger Kiese aus, und da dieselben sehr rein, namentlich arsenfrei sind, so bilden sie und die daraus hergestellten Zwischenprodukte — auf die Darstellung des reinen Metalls hat man sich bis jetzt noch wenig eingelassen — einen von den Nickelfabriken Deutschlands und Englands sehr gesuchten Handelsartikel. Nachdem Berzelius in dem Magnetkiese von Klefva Nickel entdeckt hatte, machte Aschan die ersten Schmelzversuche mit diesem Erze [1]). Nach demselben röstete Aschan die Erze möglichst stark und verschmolz sie auf einen 5 bis 7 Proc. Ni enthaltenden Eisenregulus. Derselbe wurde unter Aufstreuen von Quarzpulver auf einem Garherde mehrmals niedergeschmolzen und es entstand schliesslich ein Produkt, das 70 bis 80 Proc. Ni, 18 bis 22 Proc. Cu und 1,5 bis 2,5 Proc. Fe enthielt. Dasselbe wurde entweder in Wasser granulirt oder unter grossen Hämmern in kleinere Stücke zerschlagen und ging unter dem Namen „krystallisirtes Nickel“ in den Handel. Bei diesem Processe, der viel Brennmaterial und Arbeitskräfte verlangte, soll mehr Nickel verschlackt, wie ausgebracht worden sein; so wurden denn im Jahre 1849 bis 1851 von Bredberg von Neuem Schmelzversuche gemacht, wobei derselbe das Princip festhielt, den Schwefel so lange bei dem Schmelzgut zu belassen, bis alles Eisen aus letzterem entfernt war. Diese Versuche zeigten, dass das befolgte Princip das richtige war, und es hat sich der Bredberg'sche Process in der Praxis bewährt, da sämmtliche Nickelwerke bis heute diese Erze danach verhütten. Es beruht dieser Process auf der Eigenschaft des Eisens, eine grössere chemische Verwandtschaft zum Sauerstoff zu haben, wie das Nickel, und gleicht er demnach genau dem der Kupfergewinnung aus geschwefelten eisenhaltigen Kupfererzen. Bei beiden werden die Sulfurete durch Rösten der Erze zum Theil in Oxyde übergeführt; das entsprechende Röstgut wird dann geschmolzen, wobei das Nickel resp. Kupfer sich mit dem Schwefel zu „Stein“ verbindet, während das Eisen, mit dem vorhandenen Sauerstoff und Silicaten, die entweder als Gangart schon zugegen waren oder später zum Schmelzgut zugesetzt wurden, eine Eisenoxydul-Schlacke bildet. Zur Gewinnung eines eisenfreien Nickelsteines würde man also theoretisch die Nickelerze so weit abrösten, dass gerade genügend Schwefel darin bleibt, um mit dem gegenwärtigen Nickel Nickelsulfuret zu bilden und dann das Röstgut zur Trennung des Nickelsteins von den Oxyden des Eisens mit Silicaten verschmolzen. Dies ist aber in der Praxis unausführbar; denn nimmt man beispielsweise einen Magnetkies mit 3 Proc. Ni an, was schon ein reiches Erz vorstellt, so würde man auf 4 Kilogrm.

---

1) Bredberg erwähnt (Annal. der Chemie und Pharm. 1856 LIII p. 242) kurz diese Versuche.

Nickelstein 200 Kilogrm. Schlacke erhalten, deren mechanische Absonderung in der Praxis unausführbar ist. Ausserdem aber ist die Verwandtschaft des Nickels zum Schwefel gegenüber der des Eisens nicht so gross, dass sich nicht ein grosser Theil des Nickels verschlacken würde, während zugleich ein Theil des Eisens in den Stein eingeht. In der Praxis muss man daher das Eisen durch ein wiederholtes Rösten und Schmelzen nach und nach zu verschlacken suchen. Dieses Rösten und darauf folgende Schmelzen geschieht gewöhnlich zweimal, zuweilen auch dreimal. Der danach fallende Stein, der noch bedeutend eisenhaltig ist, wird darauf einem oxydirenden Schmelzen unterworfen, indem man auf die Oberfläche der geschmolzenen Masse einen Luftstrom, durch ein Gebläse erzeugt, wirken lässt; er wird „verblasen", wodurch das noch in demselben befindliche Eisen verschlackt wird. Die weitere Verarbeitung des so erhaltenen Nickelsteines auf metallisches Nickel weicht nun von der des analogen Kupfersteins ab. Man verfolgt entweder den nassen Weg, indem man den Stein mit Hilfe von Säuren in Lösung bringt, durch chemische Agentien fremde, die Qualität des Metalles beeinträchtigende Stoffe entfernt, auch, wenn gewünscht, das Kupfer und Kobalt vom Nickel trennt, schliesslich dann das reine Nickel als Oxyd aus der Lösung fällt, welches man zwischen Kohle zu Metall reducirt; oder man schlägt den trocknen Weg ein, wobei dem Metalle schädliche Stoffe nicht vorhanden sein dürfen, auch eine Trennung des Nickels von Kupfer und Kobalt nicht möglich ist, indem man den gepulverten Stein durch eine sehr sorgfältige Röstung von Schwefel befreit und die erhaltenen Oxyde wie oben zwischen Kohle zu Metall reducirt.

Wie bereits gesagt, beruht der Bredberg'sche Process auf der grösseren Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Eisen, gegenüber der des Schwefels, wie zum Nickel, Kobalt und Kupfer. Um diese nun experimental nachzuweisen, wurden eine Anzahl von Schmelzversuchen ausgeführt (hinsichtlich deren Details hier wie in den späteren Fällen auf das Original verwiesen werden muss), welche nachstehende Resultate ergeben. Von den Metallen Cu, Ni und Fe hat gegenüber dem Schwefel der Sauerstoff die grösste Verwandtschaft zum Eisen; danach folgt das Nickel und zuletzt das Kupfer, welches die geringste Verwandtschaft zum Sauerstoff hat. Wenn man also eine Mischung von Sulfureten und Oxyden der obigen Metalle zusammenschmilzt, so wird sich das Cu besonders, nach ihm Ni in einem Steine ansammeln, während sich hauptsächlich das Fe, bei nicht genügend vorhandenem Schwefel auch Ni, mit dem Sauerstoff verbinden und bei Gegenwart von schlackebildenden Körpern mit diesen zu einer Schlacke zusammenschmelzen wird. Ist weder genügend Schwefel noch Sauerstoff vorhanden, so wird sich Nickel und Kupfer zum Theil als Metall abscheiden, welche entweder mit den gegenwärtigen Sulfureten zusammenschmelzen oder als die specifisch schwereren Körper sich unter den Sulfureten am Boden des Schmelzgefässes absetzen werden.

Da beim Verhütten der Erze im Schachtofen die Sulfurete der verschiedenen Metalle mit Kohle und *Kohlenoxyd* im glühenden Zustande zusammenkommen, so entsteht die Frage, ob sie unter solchen Umständen eine Zersetzung erleiden. Die angestellten Versuche ergaben Folgendes: α) Weder auf Eisensulfuret, noch auf Kupfersemisulfuret übt Kohlenoxyd und Wasserstoff in der Glühhitze irgend eine nennenswerthe Reaktion aus. Eben so wenig wird Kupfersemisulfuret durch Kohle in der Schmelzhitze zersetzt. β) Für das Verhalten des Eisensulfurets in der Schmelzhitze in Gegenwart von Kohle kann der von dem Verf. ausgeführte Versuch noch nicht genügende Basis zur Aufstellung einer Regel geben. Die höhere Schwefelung des Eisensulfurets kann möglicher Weise durch Gegenwart von Sulfaten in der Asche bewirkt worden sein. Bei dem Versuche war die Luft von den einzelnen Sulfuretpartikeln nicht genügend abgehalten (auch die Kohle selbst kann noch bedeutende Mengen Sauerstoff enthalten), dass sich beim Glühen nicht ein Theil des Eisens oxydirt hätte; die Hitze war aber nicht stark genug, um das Eisenoxyd bei Gegenwart der Kohle wieder zu reduciren. Da aber unter bestimmten Verhältnissen das Eisen eine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, wie der Schwefel, so wurde der Schwefel nicht oxydirt, was auch durch die gegenwärtige Kohle bewirkt sein kann, sondern verband sich mit dem vorhandenen Sulfuret zu der sehr constanten Verbindung Fe_7S_8, dem Magnetkies. Jedenfalls wird dem Eisensulfuret durch Glühen mit Kohle sein Schwefel nicht entzogen. γ) Dem Nickel- und Kobaltsulfuret wird durch Schmelzen mit Kohle und Glühen unter Wasserstoff ein grosser Theil seines Schwefels, wenn auch nur langsam entzogen, wahrscheinlich unter Bildung von CS_2 und H_2S. Dagegen ist Kohlenoxyd auf diese Sulfurete ohne erhebliche Einwirkung.

Da beim Rösten schwefelhaltiger Erze sich *Sulfate* bilden, so schien es von Interesse, zu erfahren, wie sich die Sulfate des Kupfers, Nickels, Kobalts und Eisens gegen die obigen Reduktionsmittel verhalten. Auch wurde zugleich beabsichtigt, die von Arfedson gemachten Experimente zu controliren, der durch Erhitzen von Ferri- und Nickelsulfat im Wasserstoff die Halbsulfurete Fe_2S und Ni_2S erhalten hatte, während bei gleicher Behandlung von Kobaltsulfat das Oxysulfuret CoS, CoO entstanden sein sollte. Die zur Beantwortung dieser Frage angestellten Versuche lehrten nun Nachstehendes: Die Sulfate des Kupfers, Nickels, Kobalts und Eisens werden durch Glühen mit Kohle, Kohlenoxyd und Wasserstoff reducirt und zwar wird a) Kupfersulfat durch Kohle in eine Mischung von Cu und Cu_2S verwandelt, durch Kohlenoxyd und Wasserstoff aber zu Cu reducirt, indem zugleich nach der Meinung des Verf.'s eine sekundäre Reaktion zwischen Cu_2S und CuO, $SO_3 = (CuSO_4)$ Platz greift. b) Nickel-, Kobalt- und Eisensulfat werden durch Kohle, Kohlenoxyd und Wasserstoff zu ihren entsprechenden Sulfureten reducirt, denen sich ein Theil der Basis als Metall oder Oxyd mechanisch beimischt. Verf. glaubt, dass sich hierbei nur die Sulfurete RS bilden,

wenn die Einwirkung der Reduktionsmittel gerade bei der Temperatur stattfindet, in der das entsprechende Sulfat, für sich erhitzt, in Oxyd und frei werdende Schwefelsäure zersetzt würde. Wird die Temperatur zu sehr gesteigert, so raucht ein Theil der Schwefelsäure fort und es mischt sich dem Sulfuret Oxyd bei, welches bei längerer Einwirkung des Reduktionsmittels, je nach seiner leichten Reducirbarkeit, zu Metall reducirt wird. Die Mischungen der Sulfurete, Metalle und Oxyde sind rein mechanisch und nicht, wie Arfedson annimmt, chemische Verbindungen. Auch die paramagnetischen Eigenschaften, die die meisten der erhaltenen Sulfurete bei den obigen Versuchen zeigen, scheinen zu der Annahme zu berechtigen, dass die Metalle mechanisch beigemengt waren.

Verf. erörtert nun experimentell die Frage der *Existenz der Subsulfurete von Nickel, Eisen und Kobalt.* Die vom Verf. angestellten Versuche lehrten Folgendes: 1) Nickelsulfuret, nach der Formel NiS zusammengesetzt, entsteht leicht durch Zusammenschmelzen von Nickel und Schwefel. 2) Eisensulfuret, nach der Formel FeS zusammengesetzt, lässt sich durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel nicht rein darstellen. 3) Das Nickelsubsulfuret Ni_2S und das Eisensubsulfuret Fe_2S lassen sich durch Zusammenschmelzen von NiS und Ni resp. von FeS und Fe nicht darstellen. Es entstehen ebenso wie beim Glühen von Nickelsulfat und Eisensulfat unter H nur mechanische Mischungen von NiS und Ni, sowie von FeS und S. Man sei mithin nach dem Verf. zu der Behauptung berechtigt, dass die Subsulfurete Ni_2S und Fe_2S nicht existiren. 4) In der Schmelzhitze löst NiS metallisches Nickel, ebenso FeS metallisches Eisen, und scheiden sich beide Metalle beim Erkalten in Krystallen aus. 5) Wird Eisensulfuret, das überschüssiges Eisen enthält, oxydirend geschmolzen, so oxydirt sich zuerst allein ein Theil des Eisens. Erst wenn so viel Eisen als Oxyduloxyd abgeschieden ist, dass der geschmolzene Regulus ungefähr der Formel FeS entspricht, oxydirt sich mit dem Eisen auch der Schwefel. Bei dem Verschmelzen gerösteter Erze und Steine im Schachtofen werden Theile der Oxyde zu Metall reducirt. Es schien daher von Interesse, zu erfahren, wie und *ob diese Metalle auf die Sulfurete eine Wirkung ausüben.* Aus den Versuchen, die der Verf. anstellte, folgt Nachstehendes: Von den Metallen Eisen, Kupfer und Nickel hat das Eisen die grösste, das Nickel die geringste Verwandtschaft zum Schwefel, so zwar, dass das Eisen das Kupfer aus seiner Verbindung mit Schwefel ausscheidet, das Kupfer wiederum analog das Nickel. Es ist daher auch anzunehmen, dass das Eisen das Nickel aus dem Nickelsulfuret fällt. Experimentell lässt sich dies nicht nachweisen, da Nickel wie Eisen paramagnetisch sind und dieser Paramagnetismus der einzige Beweis ist, dass das ausgeschiedene Metall Nickel ist. Während, wie längst bekannt, Schwefelkupfer mit Kupferoxyd und Kupfersulfat geschmolzen metallisches Kupfer giebt nach den Formeln:

$$Cu_2S + 2\,CuO = 3\,Cu + SO_2 \text{ und}$$
$$Cu_2S + CuO, SO_3 = 3\,Cu + 2\,SO_2$$
$$(Cu_2S + CuSO_4 = 3\,Cu + 2\,SO_2),$$

welche beiden Reaktionen bei der Verhüttung geschwefelter Kupfererze zur Geltung kommen, finden ähnliche Reaktionen zwischen Nickelsulfuret und Nickeloxyd, resp. Nickelsulfat nicht statt. Ebenso wenig zersetzen sich Nickelsulfuret mit Kupferoxyd, beziehungsweise Kupfersemisulfuret und Nickeloxyd gegenseitig. Nachdem der Verf. durch seine lehrreichen Versuche die Reaktionen festgestellt hat, welche beim Verschmelzen geschwefelter Erze stattfinden oder stattfinden können, wendet er sich zur Betrachtung der einzelnen Operationen, welche bei der Verhüttung derselben Platz greifen.

A. *Rösten der Erze.* Auf den meisten Nickelhütten werden die Erze in Haufen geröstet und nur auf wenigen geschieht dies in Stadeln oder Kilns. Nachdem die Haufen abgebrannt sind, was je nach ihrer Grösse verschieden lange, 1 bis 3 Monate dauert, werden sie aufgebrochen. Auf dem Grunde des Haufens findet sich gewöhnlich ein grösserer Klumpen zusammengeschmolzener Schwefelmetalle. Das übrige besteht aus mehr oder weniger gut durchgerösteten Erzstücken, die entweder durch eine blasige, leicht zerbröckelnde schlackenartige Masse zusammengebacken oder so fest zu grösseren Massen zusammengeschmolzen sind, dass eine Zerkleinerung durch Sprengen mit Dynamit nöthig wird. Sofort beim Aufbrechen des Haufens wird das Röstgut derart sortirt, dass man die schlecht oder nicht gerösteten Stücke auf Haufen wirft, um sie noch einmal zu rösten, während man die gut gerösteten nach dem Schmelzofen transportirt. Dieselben bestehen der Hauptsache nach aus den Sulfureten und Oxyden des Fe, Ni (Co) und Cu, enthalten aber ausserdem nicht unbeträchtliche Mengen von Sulfaten dieser Metalle, welche, durch Regen und andere atmosphärische Niederschläge zum Theil aus dem Haufen ausgelaugt, sich in nicht unbedeutenden Mengen im Erdboden unter dem Rösthaufen vorfinden. Da die Beobachtung gemacht worden war, dass das Röstgut vom Boden der Haufen nickelreicher ist, als das von den oberen Theilen, so wurden einzelne Stücke von verschiedenen Stellen eines abgerösteten Haufens auf Ni und Cu untersucht. Es zeigte sich, dass schon beim Rösten des Erzes eine gewisse Concentration nach der Mitte und Sohle des Rösthaufens zu stattfindet, welche Thatsache sich beim Rösten des Rohsteines noch weit augenscheinlicher herausstellt. Der beim Rösten in Haufen sich entwickelnde *Hüttenrauch* ist nicht ohne Interesse und wäre wol einer näheren Untersuchung werth. Er erscheint von weisser Farbe und ist schwerer als die Luft; denn bei ruhiger Luft lagert er sich als dichter Nebel über der Erde und zieht sich den tiefer liegenden Thalschluchten entlang, wo man ihn meilenweit entfernt noch beobachten kann, ohne dass er scheinbar an Dichte abgenommen hat. Hält man sich in der Nähe des brennenden Haufens in demselben auf, so wird das Athmen schwer, Geruch und Geschmack lassen deutlich schweflige

Säure erkennen; ungefähr 100 Meter von dem Haufen entfernt macht einem das Athmen in demselben keine Beschwerde mehr, man riecht nur noch schwach die schweflige Säure; zuweilen kann man aber deutlich den Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrnehmen. Der Röstrauch thut ferner der Vegetation verhältnissmässig wenig Schaden. Auf Ringeriges Nickelwerk, wo jährlich ungefähr 160,000 Erze verhüttet werden, wobei also 35,000 Ctr. Schwefel als Röstrauch in die Luft gehen, ist freilich in der nächsten Umgebung der Hütten jede Vegetation getödtet. Aber schon 500 bis 600 Meter von denselben entfernt, sieht man weder an den Bäumen noch an der sonstigen Vegetation irgend welche Zerstörung, obgleich dort der Röstrauch oft als dichter Nebel wahrzunehmen ist. Aus diesen Thatsachen, sowie auch daraus, dass sich an den äusseren Seiten der Rösthaufen Schwefel in grossen Mengen absetzt, ist zu schliessen, dass der Röstrauch *zum grössten Theile aus Schwefel* besteht, der sich wegen seiner feinen Vertheilung so lange in der Luft suspendirt erhält. Da aber weder Magnetkies noch Kupferkies durch Glühen Schwefel abgiebt, so muss derselbe durch eine sekundäre Reaktion entstanden sein. Die Beschickung besteht aus 100 Theilen Röstgut, 25 Theilen Schlacke, 21 Theilen Koks.

Der Stein wird zeitweilig in ein grosses auf der Hüttensohle befindliches, durch glühende Kohle vorsichtig ausgetrocknetes Sandbett abgestochen und erscheint als ein durch die ganze Masse blasiges Produkt, eine gewünschte Form, durch die der nachfolgende Process des Röstens besser von Statten geht. Mit der Zeit versetzt sich der Herd derartig mit Eisensauen, dass der Ofen niedergeblasen werden muss; es geschieht dies nach zwei, im günstigsten Falle nach drei Wochen. Beim Aufbrechen des Ofens findet man dann die untersten Theile des Schachtes stark ausgefressen, was in der stark basischen Beschaffenheit der Schlacke seinen Grund hat. Die Sau, die den ganzen Herd angefüllt hat, wird dann ausgebrochen, eine sehr lästige und zeitraubende Arbeit, und ausserhalb des Ofens durch Dynamit gesprengt. Oft ist man gezwungen, diese Sprengung schon innerhalb des Ofens vorzunehmen, wodurch das Rauhgemäuer sehr leidet, daher man es, wenn nirgend thunlich, vermeidet. Während man auf anderen Werken durch dieses Rohschmelzen ein Produkt mit 13 bis 19 Proc. Ni und 13 bis 22 Proc. Cu erhielt, ist der auf *Ringeriges Nickelwerk* gewonnene Rohstein bedeutend ärmer. Als Beispiel mögen folgende Analysen von Rohstein dienen:

S . . .	= 26,5	28,30
Fe . .	= 59,62	55,30
Ni . .	= 5,7	6,01
Cu . .	= 3,65	3,80
Rückstand	= 3,88	5,92
	99,35	99,33

Während sich dagegen die beim Rohsteinschmelzen fallende Eisensau auf anderen Werken arm an Ni und Cu erweist, wie beispielsweise eine solche von Dillenburg nach Schnabel nur 4,85 Ni und 1,4 Cu

enthielt, ist dieselbe auf genanntem Werke bedeutend reicher und enthält über 18 Proc. Nickel. Die Schlacke enthielt nur 0,108 Proc. Nickel.

B. *Rösten des Rohsteins.* Meistens wird der Rohstein in faustgrosse Stücke gebrochen und in Stadeln oder auf Haufen abgeröstet. Diese Operation muss man mehrmals, gewöhnlich dreimal wiederholen, um ein für das folgende Verschmelzen geeignetes Röstgut zu erhalten. Einige Werke verfolgen den schon von Bredberg angegebenen Weg, indem sie den Rohstein pochen und ihn in einem Flammofen abrösten. Von einem abgebrannten Rösthaufen wurden Proben genommen und auf ihren Nickel- und Kupfergehalt probirt. Es enthielt:

1) Probe von dem inneren und unteren Theile des Haufens:

Ni . . = 11,83
Cu . . = 5,14

2) Probe von dem oberen Theile desselben:

Ni . . = 1,92
Cu . . = 1,30

Man ersieht hier noch auffallender, als beim Rösten der Erze, dass sich das Nickel sowol, wie das Kupfer nach dem Inneren des Haufens angereichert haben. Es entsteht die Frage, wie sich diese Erscheinung erklären lässt. Dass die beim Rösten sich bildenden schwefelsauren Salze durch Regen u. s. w. nach dem Inneren des Haufens gewaschen werden, ist wol anzunehmen, doch erklärt dies keineswegs die bedeutende Anreicherung gerade von Ni und Cu an der Sohle des Haufens, da während der Röstung der Haufen in Rothglut ist, so dass die Sulfate von Fe, wie auch von Cu und Ni gewiss schon nahe den äusseren Seiten zersetzt werden. Eine andere Erklärung wäre, dass eine sogenannte Kernröstung stattfände, wobei man sich den ganzen Haufen als ein zusammenhängendes Stück vorstellen müsste. Danach wäre wol die Anreicherung des Kupfers nach der Mitte zu erklärt, aber nicht die des Nickels, welche nach den Erfahrungen, die man in Brixlegg gemacht hat, beim Kernrösten gerade in die Rinde geht. Vielleicht dürfte sich nach dem Verf. diese Anreicherung am einfachsten durch die Annahme einer Aussaigerung erklären. Kupfersulfuret und noch mehr Nickelsulfuret sind leichtschmelzbar. Da nun das Kupfer und Nickel gegenüber dem Eisen eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel, wie zum Sauerstoff haben, so wird in einem gerösteten noch schwefelhaltigen Stein das Kupfer und Nickel grösstentheils mit Schwefel als leichtschmelzbare Sulfurete, das Eisen dagegen mit dem Sauerstoff als unschmelzbare Oxyde verbunden sein. Da der Stein beim Rösten eine poröse Beschaffenheit annimmt, so dürften alle Bedingungen vorhanden sein, die eine Aussaigerung von Kupfer und Nickelsulfuret aus den einzelnen Stücken des Steines und deren Anreicherung nach der Sohle des Haufens gestatten.

C. *Concentrationsschmelzen.* Der geröstete Rohstein wird auf den deutschen und skandinavischen Hütten in Schachtöfen niedergeschmolzen, während man auf den englischen Werken hierzu den Flamm-

ofen benutzt. Man giebt als Zuschlag Kieselsäure und Kalk, erstere um das Eisenoxydul zu verschlacken, letzteren, um ein leichter schmelzbares Doppelsilicat zu erzeugen. Da, wo der Rohstein behufs der Röstung gepocht worden war, bindet man das pulverförmige Röstgut mit gelöschtem Kalk ein und giebt zu den getrockneten faustgrossen Batzen die zur Beschickung benöthigten Zuschläge. Der fallende Concentrationsstein ist auf den verschiedenen Werken sehr verschieden reich. In Klefva z. B., wo man den von Bredberg eingeführten Weg, den Rohstein als Pulver im Flammofen zu rösten, wieder verlassen hat und jetzt in Stücken röstet, wobei man die Röstung möglichst weit treibt, erhält man einen Concentrationsstein, der bis 50 Proc. Ni enthält. In Dillenburg, wo der Rohstein gepocht geröstet wird, enthält der Concentrationsstein bis 30 Proc. Ni. Die bei so reichem Steine fallende Schlacke ist natürlich auch reich und muss daher beim Rohschmelzen zugeschlagen werden. Auf Ringeriges Nickelwerk ist folgende Beschickung gebräuchlich: 100 Theile Röstgut, 25 Theile Schlacke, 6 bis 7 Theile Sand, 5 Theile Kalkstein, 20 bis 22 Theile Koks. Der fallende *Concentrationsstein* ist verhältnissmässig arm, wie die folgenden Analysen einiger solcher Steine zeigen:

Fe . .	54,5	48,25	49,2	52,15
S . . .	27,5	26,5	26,15	27,41
Cu . .	7,99	10,88	10,2	9,09
Ni / Co } . .	10,85	12,58	12,58 / 0,26	9,98
Rückstand	—	1,51	1,07	1,40

Die Sauenbildung ist auch bei diesem Schmelzen sehr bedeutend, so dass eine Campagne nur 8 bis 10 Tage dauert. Auch diese *Sauen* sind sehr nickelreich, wie folgende Analyse zeigt:

S . .	= 2,95
Fe . .	= 67,94
Cu . .	= 1,58
Ni . .	= 19,83

Dagegen ist die sich bildende Schlacke sehr arm; sie enthält durchschnittlich 0,1 bis 0,15 Proc. Ni, so dass sie auf die Halde gestürzt wird. Verf. hatte wiederholt Gelegenheit, einen Concentrationsstein zu beobachten, der durch seine ganze Masse mit grossen blätterartigen *Krystallen* durchwachsen war. Die Bildung war erfolgt, als der Ofen wegen Verstopfung durch die Eisensau niedergeblasen werden musste, so dass der noch in demselben befindliche Stein, von einem Theil der ungeschmolzenen Beschickung dicht bedeckt, Gelegenheit fand, sich sehr langsam abzukühlen. Die oft zolllangen Krystalle waren metallisch, von weisser Farbe, konnten leicht von dem eigentlichen Stein getrennt werden, liessen sich gut ausplatten und zeigten an einzelnen Theilen ihrer Oberfläche metallisches Kupfer, das sich mit einem Messer abschaben liess. Eine Analyse derselben, von denen man das Kupfer möglichst entfernt hatte, ergab:

Fe . .	= 55,6
Cu . .	= 2,2
Ni . .	= 40,41
Co . .	= 1,76
S . .	Spuren
	99,97

Der Stein, in welchem die Krystalle eingeschlossen waren, hatte folgende Zusammensetzung:

Fe . .	= 43,19
Cu . .	= 16,37
Ni . .	= 9,60
S . .	= 30,25
	99,41

Die Metalle sind in demselben daher als die Sulfurete FeS, NiS und Cu_2S vorhanden. Der Schwefelgehalt ist freilich etwas geringer, als zur Bildung derselben nöthig ist, die eigentlich 33,9 S erheischten; man kann aber mit ziemlicher Gewissheit annehmen, dass in dem analysirten Stein noch kleine Fragmente Metall gewesen sind, die sich nicht hatten von demselben trennen lassen.

Was die *chemischen Vorgänge* betrifft, welche beim Rösten der gerösteten Erze und des gerösteten Rohsteines stattfinden, so finden sich in beiden die Oxyde des Eisens, Nickels und Kupfers, Eisenoxydul, ferner die Sulfurete und Sulfate dieser drei Metalle, ausserdem schlackenbildende Silicate, die beim Erz meistentheils zur Genüge vorhanden, beim Rohstein als Quarz und Kalkstein zugegeben werden. Findet das Schmelzen im Flammofen statt, so sind die stattfindenden Reaktionen sehr einfach zu erklären. Es werden zuerst die Sulfate zu Oxyden oder auch zum Theil zu Sulfureten umgewandelt, da in dem Herdraum der Flammenschmelzöfen eine reducirende Sphäre vorhanden ist. Die nun nur noch vorhandenen Sulfurete und Oxyde wirken beim folgenden Schmelzen derart aufeinander, dass sich der Schwefel mit dem Cu und Ni und wenn er im Ueberschuss vorhanden, mit Fe zu Stein verbindet, während der Sauerstoff an Fe gehend, Eisenoxydul bildet, das mit den vorhandenen schlackenbildenden Stoffen zu einer leichtschmelzbaren Eisenoxydulschlacke zusammenschmilzt. Beim Verschmelzen des Röstgutes in Schachtöfen, wo nicht allein der gegenwärtige Kohlenstoff, sondern auch das den ganzen Schachtraum füllende Kohlenoxyd stark reducirend auf die Beschickung wirkt, sind die stattfindenden Reaktionen complicirter und durchaus nicht positiv festzustellen, zumal da auch mechanische Wirkungen hierbei eine Rolle spielen. Gelangt das Schmelzgut so weit in dem Ofen hinab, dass es in's Glühen kommt, so werden die vorhandenen Sulfate sowol durch den Kohlenstoff, als besonders durch das Kohlenoxyd, das den Ofen erfüllt und wegen der porösen Beschaffenheit der einzelnen Stücke bis in deren Inneres eindringt, zu Sulfureten und Metall reducirt; auch werden die leichter reducirbaren Oxyde des Nickels und Kupfers metallisirt, während das vorhandene Eisenoxyd vor der Hand nur in Oxyduloxyd verwandelt wird. Zugleich

kommen die leichtschmelzbaren Sulfurete des Ni, Cu und Fe in Fluss, zersetzen sich mit den Oxyden derartig, dass hauptsächlich Kupfersulfuret, dann auch Nickelsulfuret sich bildet, saigern, begünstigt durch die Porosität der einzelnen Stücke aus, lösen die schon gebildeten Metalle auf und rinnen, der noch ungeschmolzenen hauptsächlich aus Eisenoxyden und Silicaten bestehenden Hauptmasse voraneilend, in den Ofen herab. In den unteren Partien des Schachtes treffen sie dabei auf weitere Metalle, hauptsächlich aus Eisen bestehend, wie wir gleich erkennen werden; sie lösen auch diese und gelangen dann in den Herd. Die ausgesaigerte Hauptmasse, deren Eisenoxyd durch das Kohlenoxyd je mehr zu metallischem Eisen reducirt wird, je länger es in einer Temperatur verweilt, in der die schlackenbildenden Silicate noch nicht zum Schmelzen kommen, rücken nach und nach in den Schacht herab; die Silicate schmelzen und vereinigen sich mit dem unreducirten Eisenoxydul zu einer Schlacke; das metallische Eisen, das von den niederrinnenden Sulfureten nicht gelöst wurde, gelangt zum Schmelzen und fliesst mit der Schlacke in den Herd herab, wo sich die Massen nach ihren spec. Gewichten separiren. Verweilt nun der geschmolzene Stein, der Metall gelöst enthält oder den man auch als eine Verbindung von Snlfureten und Metallen ansehen kann, längere Zeit in dem Herd, wie dies bei den Tiegelöfen der Fall ist, so erfährt er eine Abkühlung, welche bewirkt, dass sich das darin enthaltene Metall in krystallisirter Form auf dem Boden des Herdes ansetzt, welches beim Abstechen im Tiegel zurückbleibt und sich nach und nach so darin ansammelt, dass es denselben gänzlich verstopft, so dass der Ofen niedergeblasen werden muss.

Verf. vergleicht nun das Concentrationsschmelzen, wie es nach Schnabel[1]) in Dillenburg ausgeführt wird, und das auf Ringeriges Nickelwerk. Das erstere wird in einem Schachtofen von 0,45 Quadratm. Querschnitt und 1,5 Meter Höhe, der als Spurofen zugestellt ist, ausgeführt. Die Beschickung besteht aus gebatztem pulverförmigen Röstgut; ein von dieser Schmelzung gefallener Stein bestand nach einer Analyse von R. Fresenius[2]) aus:

Ni . . = 28,68
Cu . . = 34,49
Fe . . = 15,58
S . . = 21,15

Die Schlacke enthält ca. 4 Proc. Ni zum grössten Theil als eingemengten Stein. Auf Ringeriges Nickelwerk bewirkt man das Concentrationsschmelzen in einem Suluofen von ungefähr 1 Quadratm. Querschnitt und 2 Meter Höhe. Die Beschickung besteht aus einer sehr oberflächlich hergestellten Mischung von Röstgut, Kalkstein und Sand, welches erstere in grösseren und kleineren Stücken und Staub gerade, wie es fällt, aufgegeben wird. Als Beispiel eines hierbei fallenden Steines diene einer von folgender Zusammensetzung:

1) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 176.
2) Jahresbericht 1865 p. 177.

Ni . . = 10,85
Cu . . = 7,99
Fe . . = 54,5
S . . = 27,5

Während bei ersterem Schmelzen der geringe Querschnitt des Ofens ein verhältnissmässig schnelles Niedergehen der einzelnen Gichten bedingt, so dass die Beschickung nur kurze Zeit in der Reduktionszone weilt, in der das Eisenoxyd zu Metall reducirt wird, geschieht dies bei letzterem bedeutend langsamer, daher ein längeres Verweilen in der Reduktionszone und eine grössere Menge reducirtes Eisen. Während ferner bei ersterem die Beschickung ziemlich gleichmässig in der Grösse der einzelnen Stücke ist, namentlich aber frei von Staub gehalten werden kann, wodurch ein gleichmässiges Niedergehen der Gichten bewirkt wird, ist dasselbe bei letzterem sehr unregelmässig; der Staub und Gries bewirkt leicht eine theilweise Verstopfung, während die gröberen Stücke vorwegrollen; auch dadurch wird eine grössere Eisenausscheidung veranlasst. Während wiederum bei ersterem die Zustellung des Ofens als Spurofen bewirkt, dass der Stein, sobald er die Formen passirt hat, aus dem Ofen ausfliesst, ohne Zeit zu haben, sich abzukühlen und Metall abzuscheiden, verweilen bei letzterem die geschmolzenen Massen stundenlang in dem Tiegel innerhalb des Ofens, bevor sie abgestochen werden, so dass ein Theil der Metalle daselbst erstarrt. Diess lässt sich ersehen aus den oben mitgetheilten Analysen von Concentrationssteinen beider Werke, nach welchen man berechnen kann, dass der Dillenburger Stein ungefähr 62 Proc. Sulfurete und 38 Proc. Metall, der von Ringerige aber auf 77 Proc. Sulfuret nur 23 Metall enthält. Uebrigens hat das Vorhandensein einer so bedeutenden Menge Metall im Dillenburger Stein auch darin seinen Grund, dass er viel Nickelsulfuret enthält, welches nicht allein selbst sehr leicht schmelzbar ist, sondern auch bei verhältnissmässig niederer Temperatur im Stande ist, grössere Mengen Metalle zu lösen. Alles dies eben Angeführte spricht sehr für das Dillenburger Verfahren gegenüber dem auf Ringeriges Nickelwerk gebräuchlichen. Als einziger Nachtheil ist die Reichhaltigkeit der Schlacken zu bezeichnen, die, wie gesagt, meist mechanischer Natur ist; die Zustellung des Ofens als Spurofen, wobei Stein und Schlacke sich erst ausserhalb desselben im Vortiegel separiren, wo beide eine erhebliche Abkühlung erfahren und daher ihr Flüssigkeitsgrad schon sehr verringert ist, mag dies bedingen. Es wäre schliesslich noch zu bemerken, dass die Gegenwart von Metall in dem Concentrationsstein der weiteren Verarbeitung desselben keinerlei Schwierigkeiten in den Weg stellt. Nun ist ein mit viel Metall gemischter Stein sehr zähe und lässt sich schwierig zerkleinen; dies hat aber wenig Bedeutung, da bei dem folgenden Process der Stein in grösseren Stücken in Arbeit kommt. Uebrigens lässt sich die Zerkleinerung derartiger zäher Steine leicht durch Granuliren in Wasser bewirken.

D. *Verblasen des Concentrationssteines.* Die weitere Entfernung des Eisens aus dem Concentrationsstein erfolgt auf den meisten Hütten durch das Verblasen auf dem kleinen Garherde, der dieselbe Form hat, wie der zum Garen des Kupfers gebräuchliche. Auch auf Ringeriges Nickelwerk wird der Concentrationsstein, obgleich er noch sehr arm ist und nur 12—15 Proc. Ni enthält, sofort auf einem solchen Herde verblasen. Man arbeitet daselbst folgendermaassen: Nachdem der Herd durch Holzkohle abgewärmt worden, füllt man ihn mit Koks und giebt, wenn der letztere in voller Glut ist, den Concentrationsstein in grossen Stücken auf, der bald zum Schmelzen kommt und über den Koks herabfliessend, sich in dem Herde sammelt. Ist der Herd gefüllt, so belässt man die Koks auf dem Metallbade und leitet den Gebläsewind so, dass er hauptsächlich die Oberfläche des Metallbades trifft. Dadurch wird hauptsächlich Eisen oxydirt, welches mit dem Herdmaterial und der Koksasche eine Schlacke bildet. Durch kleine, in das Gestübbe eingerissene Rinnen lässt man dieselbe von der Oberfläche des Schmelzgutes abfliessen. Durch öfters erneuertes Aufgeben von Stein wird der Herd gefüllt gehalten. Später, wenn schon ein bedeutender Theil des Eisens verschlackt ist, entfernt man dann und wann die Koks von dem Bade, kühlt durch den Wind die Schlacke, bis sie erstarrt ist und hebt sie in Scheiben ab. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis der Stein genügend gar ist, was der Schmelzer an der Farbe einer erkalteten Probe erkennt. Erscheint eine frische Bruchfläche der letzteren lichtgrau, ähnlich der des reinen geschmolzenen Schwefelnickels, so ist die Garung beendet. Man zieht die Koks ab, bläst auf die Oberfläche unter Abheben der sich noch bildenden Schlacke, bis das Produkt — der Garstein — erstarrt ist, und hebt nach vollständigem Erkalten den Kuchen aus dem Herde aus, der von der anhängenden Schlacke möglichst befreit und darauf gepocht wird. Ganz ähnlich wie der Concentrationsstein werden auf diesem Werke auch die Sauen vom Roh- und Concentrationsschmelzen zu Gute gemacht, nur dass man sie beim Einschmelzen mit gepulvertem Rohstein oder Erz bestreut. Grössere Stücken von Sauen werden kalt auf den Herd eingesetzt, mit Koks umgeben und unter Aufstreuen von Rohstein oder Erz nach und nach abgeschmolzen. Der sowol vom Concentrationsstein wie von den Sauen fallende Garstein hat im Durchschnitt einen Eisengehalt von 10 Proc. Als Beispiel mögen folgende Analysen einiger Garsteine dienen:

	I.	II.	III.	IV.
Cu . .	29,79	17,72	25,26	20,18
Ni . .	40,45	50,36	45,75	52,00
Fe . .	6,1	11,2	8,99	9,33
S . . .	22,27	—	—	—

Die im Anfange des Verblasens fallenden Schlacken sind sehr arm, werden aber schliesslich sehr reich an Nickel. So enthielt:

1) Garschlacke beim Anfange des Verblasens:

Ni . . = 0,18 Proc.
Cu . . = 0,1 „

2) Garschlacke beim Schlusse des Verblasens:

Ni . . = 13,1 Proc.
Cu . . = 3,98 „

3) Durchschnittsprobe der beim Verblasen fallenden Schlacke:

Ni . . = 2,27 Proc.
Cu . . = 0,86 „

Auf anderen Hütten wird das Verblasen des Concentrationssteins so lange fortgesetzt, bis das ganze Eisen verschlackt ist. Man erkennt das Ende des Processes an der Schlacke, die ein emailleartiges Aussehen bekommt und deutlich die blaue Farbe von verschlacktem Kobalt zeigt. Doch da hierbei, besonders um die letzten Antheile Eisen zu entfernen, unverhältnissmässig viel Nickel verschlackt wird, und da sich der Endpunkt dieses Processes schwer erkennen lässt, so hat man in neuerer Zeit mit Erfolg einen neuen Schmelzprocess eingeführt, durch den die Verschlackung des Eisens mit grosser Sicherheit gelingt. Die bei dem Verblasen stattfindenden *chemischen Reaktionen* sind dieselben, wie bei den vorhergehenden Processen. Sie basiren auf die grössere Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff, wie die des Nickels. Auch die Eigenschaft des Schwefels, bis zu einem gewissen Grade weniger Verwandtschaft zum Sauerstoff zu haben, wie das Eisen, spielt hier eine Rolle. Ausserdem wirkt der Kohlenstoff, der in Form von Koks auf dem Metallbade schwimmt, in sofern günstig bei diesem Process, als er das schon verschlackte Nickel allem Anscheine nach weit leichter zu reduciren vermag, wie das verschlackte Eisen. Es ist daher die Annahme gerechtfertigt, dass ein Verblasen des Concentrationssteines in einem Gebläse-Flammofen zu einer grösseren Nickelverschlackung führen wird. Auf Ringeriges Nickelwerk ist man der Ansicht, dass sich ein kupferreicher Stein nicht verblasen lässt, in Folge dessen man aus dem Erze einen grossen Theil des Kupferkieses ausscheidet. Verf. hält dies für einen Irrthum, der dadurch entstanden sein mag, dass man den Fortgang der Garung nach der Farbe des Steines beurtheilt, die schliesslich, wie erwähnt, weissgrau erscheint.

E. *Raffinations-Schmelzen.* Wie erwähnt, wird auf einigen Hütten die Entfernung der letzten Antheile Eisen aus dem Garstein durch einen besonderen Schmelzprocess bewirkt; es geschieht dies besonders da, wo die weitere Verarbeitung auf trockenem Wege geschieht, wo also das Eisen möglichst vollständig entfernt werden muss, während bei Verfolgung des nassen Weges die Gegenwart von Eisen weniger schadet, da man es aus den erhaltenen Lösungen leicht durch chemische Reagentien von den anderen Metallen trennen kann. Bei diesem Process wird der eisenhaltige Garstein mit Bariumsulfat und Kieselsäure in bestimmten Verhältnissen zusammengeschmolzen, wobei alles Eisen bis auf Spuren verschlackt wird. Die Anwendung von Schwerspath und Quarz ist schon längere Zeit auf den Freiberger Hütten gebräuchlich, um aus Kupferstein das Eisen zu entfernen [1]).

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1865 p. 451.

Wer diese Stoffe zuerst für das Raffiniren des Nickelsteins gebraucht hat, ist nicht bekannt; die erste Notiz hierüber ist von C. Küntzel veröffentlicht [1]) und wird nach ihm der gepulverte Garstein mit einem Gemisch von 2 Th. Schwerspath und 1 Th. Sand in einem Flammenofen eingeschmolzen; was die Mengenverhältnisse betrifft, so sollen für jedes in dem Stein vorhandene Proc. Eisen 18—19 Proc. des Schwerspathgemisches genommen werden. Um nun über die Wirkung des Bariumsulfats beim Zusammenschmelzen mit eisenhaltigem Nickelstein eine klare Anschauung zu gewinnen, wurden eine Reihe von höchst interessanten Schmelzversuchen angestellt, die zu folgenden Ergebnissen führten. Durch ein oxydirendes Schmelzen eines Steines, der die Sulfurete Cu_2S, NiS und FeS und die Metalle Ni und Fe enthält, wird zuerst alles Fe oxydirt, darauf das Ni, wobei sich das bildende NiO mit etwa vorhandenem FeS nach Versuch 1 in NiS und FeO umsetzt; nach diesem wird NiS oxydirt, darauf Cu_2S, wobei aber die Reaktion zwischen Cu_2S und CuO stattfindet, so dass metallisches Kupfer zurückbleibt, was bei weiter fortgesetztem oxydirenden Schmelzen schliesslich auch oxydirt wird. Mit dieser hier aufgestellten Regel steht die beim Garen des Nickelsteins auf dem Garherd gemachte Erfahrung, dass dabei mehr Kupfer wie Nickel verschlackt wird, nicht im Widerspruch. Es wurde wiederholt beobachtet, dass bei dieser Art zu schmelzen eine abwechselnde Oxydation und Reduktion stattfindet, also ein von dem eben besprochenen wesentlich verschiedener Process Platz greift. Es hatte sich gezeigt, dass beim Schmelzen des Garsteins mit der Schwerspathmischung zur Verschlackung des Eisens das oxydirende Agens der Sauerstoff war, der sich durch Zersetzung der Schwefelsäure bildet. Es war daher anzunehmen, dass auch andere Verbindungen, die in der Hitze Sauerstoff entwickeln, sich ähnlich wie der Schwerspath bei diesem Process anwenden liessen. Unter Rücksichtnahme, dass dieselben im Handel genügend billig zu beschaffen sind, um überhaupt in der Praxis Anwendung finden zu können, wurden folgende Schmelzversuche gemacht, aus denen sich ergab, dass die Sulfate des Kalks und des Natriums dieselbe oxydirende Wirkung auf den Nickelstein ausüben, wie das Bariumsulfat und im Stande sind, das Eisen in demselben vollständig zu verschlacken. Auch die Sulfate des Kupfers, Nickels und Eisens, die sich beim Vermischen des Steines mit Schwefelsäure bilden, bewirken das Nämliche. Alle diese Versuche wurden mit Nickelsteinen ausgeführt, die ungefähr den halben Gehalt des Nickels an Kupfer hatten. Weitere Schmelzversuche erwiesen, dass diese Reaktionen bei gesteigertem Kupfergehalt ebenso verliefen, so dass man durch Schmelzen mit denselben oben berechneten Quantitäten von oxydirenden Zuschlägen ein eisenfreies Produkt erhielt. Anders aber verhält es sich, wenn der Kupfergehalt des Steines gegenüber dem des

1) Küntzel's Bericht in A. W. Hofmann's Referat über die Wiener Weltausstellung von 1873 p. 859.

Nickels ein nur geringer ist; man gebraucht dann zur Verschlackung alles Eisens bedeutend mehr der oxydirenden Zuschläge, als die obigen Berechnungen ergeben. Dieses eigenthümliche Verhalten glaubt der Verf. auf folgende Weise erklären zu können. Wird die Mischung von gepulvertem Stein, Schwerspath und Kieselsäure erhitzt, so erfolgt zuerst ein Schmelzen des Steines, der in kleinen Kügelchen in der ungeschmolzenen und bei weiterem Erhitzen sich nach und nach erweichenden Masse vertheilt bleibt. Der sich entwickelnde Sauerstoff wirkt nun auf die äusseren Flächen dieser Kügelchen und es bilden sich daselbst Eisenoxydul, Nickeloxyd und Kupferoxydul, wovon die beiden ersteren unschmelzbar, das letztere aber schmelzbar ist. Während sich nun das Nickeloxyd nur an seinen Berührungsflächen mit dem im Innern der Kügelchen noch vorhandenen Eisensulfuret nach der bekannten Reaktion umsetzt, schmilzt das Kupferoxydul mit der ganzen flüssigen Masse der Kügelchen zusammen, legirt sich gleichsam mit den Sulfureten und bewirkt nun durch die ganze Masse hindurch die Reaktion mit dem Eisensulfuret.

F. *Rösten des Raffinationssteines.* Der Raffinationsstein muss, da die jetzt folgenden Processe keine weitere Schmelzung mehr bedingen, möglichst genau von allen ihm anhaftenden Schlackentheilchen befreit werden, damit man ein reines Endprodukt erzielt. Er wird darauf im Steinbrecher zerkleinert, gepulvert und gesiebt. Das Siebfeine gelangt zum Rösten, wozu Röstöfen der verschiedensten Construktionen in Anwendung sind. Man hat solche mit einfacher oder doppelter Feuerung für Steinkohle, Braunkohle oder Holz, mit achteckigem Herd, der ein allseitiges Krählen des Röstgutes zulässt, bei denen die Arbeitsthüren entweder seitwärts oder unter dem Fuchs angebracht sind. Ein sehr praktischer Ofen scheint der Gasofen der Victoriahütte zu sein, bei dem Regenerativgas und Luft vermittelst zweier concentrischen Röhren durch das Herdgewölbe in den Ofen treten. Zu Anfang des Röstens darf der Ofen nur eben warm sein; er muss daher nach jeder einzelnen Operation so weit abgekühlt werden, dass nicht das geringste Glühen mehr sichtbar ist; andernfalls würde das Röstgut sofort zusammenbacken, bei kupferarmem, leichtschmelzbarem Stein sogar völlig schmelzen. Ist das Röstgut in den Ofen eingetragen und auf der Herdsohle gleichmässig ausgebreitet, so steigert man unter unausgesetztem Krählen die Hitze soweit, dass das Röstgut von selbst ins Glühen kommt. Wenn dieser Augenblick eingetreten ist, so muss das Feuer geschwächt werden, da der verbrennende Schwefel genügend Hitze entwickelt, um den Process im Gang zu halten. Nach einigen Stunden wird das Glühen schwächer und es muss jetzt nach und nach das Feuer so verstärkt werden, dass der Ofen in helle Rothgluth kommt. Es ist während dieser ganzen Zeit ein fleissiges Arbeiten mit dem Röstkrähl geboten, dann und wann muss auch das Röstgut mit der Röstschaufel gewendet werden, ebenso sind die sich zeigenden Sinterknoten sofort mit dem Pochhammer zu zerklopfen. Der Röstprocess ist beendet,

wenn eine genommene grössere Probe nicht mehr oder nur noch wenig nach schwefliger Säure riecht; die so erhaltenen Oxyde enthalten aber dann noch immer 2—4 Proc. Schwefel, der zum grössten Theil als Sulfat gegenwärtig und durch weiteres Rösten nicht zu entfernen ist; da dieselben, wenn reducirt, wegen dieses Schwefelgehalts eine wenig brauchbare Legirung geben würden, so muss dieser Röstoperation, dem Vorrösten, eine zweite, das Gutrösten, folgen. Zu dem Ende werden die Oxyde vom Vorrösten in eiserne Kasten gekrückt, worin man sie erkalten lässt und durch ein Sieb mit 20 Maschen im Linearcentimeter gesiebt. Das Siebgrobe lässt man durch eine Mühle mit Granitsteinen passiren. Das so erhaltene Pulver wird mit pulverisirter, calcinirter Soda und Natriumnitratsalpeter in einer Mischtrommel innig gemischt und gelangt so vorbereitet zum Gutrösten. Man gebraucht hierzu am besten einen besonderen Röstofen, der ebenso eingerichtet ist, wie der erste; doch da bei dieser Röstung alle reducirenden Gase möglichst zu vermeiden sind, so empfiehlt sich hierzu ganz besonders ein Gasofen, der sich leicht so reguliren lässt, dass ein Ueberschuss an atmosphärischer Luft vorhanden ist. Die Anwendung eines Muffelofens, bei dem die Feuerung zuerst unter der Herdsohle wegstrich, hat sich nicht bewährt; die schmelzende Soda zog sich in die Herdsohle ein und machte sie in kurzer Zeit unbrauchbar. Das Röstgut verbleibt unter zeitweiligem Krählen und Wenden in dem Ofen, wobei man nach und nach die Hitze zu heller Rothglut steigert, bis eine herausgenommene grössere Probe auch nicht den geringsten Geruch nach schwefliger Säure mehr zeigt. Die so erhaltenen Oxyde enthalten wesentliche Mengen von Natriumsulfat, von denen sie befreit werden müssen, bevor sie weiter bearbeitet werden können. Dies geschieht durch einfaches Auswaschen. Zu dem Ende werden sie, nachdem sie aus dem Ofen gezogen und erkaltet sind, in einen grösseren Bottich mit falschem Boden gestürzt, welcher letzterer mit dichter Leinwand überspannt ist, und so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser sich schwefelsäurefrei erweist. Man sticht die Oxyde dann aus und trocknet sie auf Herden in einem Trockenraum so weit, als es für die nächste Operation nöthig ist. Sie haben, wenn die beschriebenen Operationen gut und sorgsam ausgeführt worden sind, einen Schwefelgehalt von durchschnittlich 0,05 Proc.

G. *Reduktion der Oxyde.* Das Nickel-Kupfer kommt in zwei Formen in dem Handel vor, entweder als Würfel oder als Pulver. Um erstere herzustellen behandelt man die Oxyde auf die bekannte Weise; doch da dieselben eine mehr sandartige Beschaffenheit haben gegenüber den auf nassem Wege hergestellten, die feucht mehr teigartig sind und ohne Zusätze zu einer genügend fest zusammenbackenden Masse eintrocknen, so muss man ein Bindemittel zusetzen, damit die getrockneten Würfel nicht wieder zerfallen. Hierzu eignet sich am besten gewöhnlicher Rohzucker; man streut ihn auf die noch etwas feuchten Oxyde auf, wobei er sich bald löst und in die Masse einzieht.

Danach mischt man gut durch, was sehr bequem in einer kleinen Maschine nach Art der Brodteigmaschinen bewirkt wird, und schreitet zum Formen der Würfel. Die Reduktion der Würfel kann entweder in Röhren bei continuirlichem oder in Tiegeln bei discontinuirlichem Betrieb geschehen. Zur Herstellung des Pulvernickels kann die Reduktion nur in Tiegeln bewirkt werden. Die Einrichtung eines Röhrenofens ist von C. Küntzel in seiner erwähnten Abhandlung genau beschrieben. Um die Reduktion in Tiegeln auszuführen, dürfen keine Windöfen angewendet werden, da dieselben, abgesehen von dem erheblichen Brennmaterialverbrauch, den Nachtheil haben, dass die Hitze sehr ungleich vertheilt ist, so dass die Würfel am Boden des Tiegels oft schon vollkommen geschmolzen, während die am oberen Ende noch nicht genügend reducirt sind. Die Erhitzung der Tiegel erfolgt am besten in einem Ofen, ähnlich einem Glasofen, nur von bedeutend kleineren Dimensionen. Die Operation des Reducirens ist einfach. Nachdem die Tiegel mit den zu Würfeln geformten Oxyden nebst gröblich gepulverter Holzkohle beschickt worden — zur Darstellung des Pulvernickels —, schichtet man gepulverte Holzkohle abwechselnd mit den noch etwas feuchten Oxyden, indem man letztere fest einstampft, so zwar, dass die unterste und oberste Schicht aus Kohle besteht, dann werden sie in den rothglühenden Ofen eingesetzt. Man steigert nach und nach die Hitze bis zur beginnenden Weissglut und lässt dieselbe je nachdem fünf Stunden oder länger wirken. Sind die Oxyde sehr kupferreich, so muss man sich hüten, die Hitze zu sehr zu steigern, da die sich bildenden Metalle sonst leicht zusammenschmelzen könnten; es ist in diesem Falle die Anwendung einer minder intensiven längere Zeit dauernden Hitze geboten. Als ein Zeichen, dass die Würfel genügend reducirt sind, ist anzusehen, dass ein herausgenommener, unter Kohlenstaub abgekühlter Würfel sich nur schwierig und ohne zu zerbröckeln mit dem Hammer zerschlagen lässt. Dagegen soll ein Probestück der in Schichten reducirten Oxyde sich leicht mit der Hand, etwa wie ein Stück Rohrzucker brechen lassen. In der Praxis wird die Zeit, wie lange die Tiegel im Reduktionsofen verbleiben, als ein hinreichend genauer Anhaltspunkt genommen, um eines genügend gleichmässigen Produktes sicher zu sein. Ist die Reduktion vollendet, so werden die Tiegel aus dem Ofen genommen, in einen eisernen Kasten entleert und von Neuem beschickt in den Ofen gesetzt. Metall und überschüssige Kohle lässt man in dem bedeckt gehaltenen Kasten erkalten; danach trennt man beide durch Siebe. Die Würfel werden, um ihnen ein mehr metallisches und gefälliges Aeussere zu geben, in einer Trommel mit Wasser polirt. Eine andere Einrichtung für diesen Zweck, die sehr rasch zum Ziele führt, besteht in einem stark leinenen Sack oder Schlauch, dessen eine geschlossene Seite durch einen Strick an der Wand aufgehängt ist. Durch das offene Ende werden ungefähr 5 Kilogrm. Würfel in den Sack geschüttet; der Arbeiter erfasst dann dieses Ende, es zu gleicher Zeit schliessend und versetzt den Sack in

eine axiale schüttelnde Bewegung, so dass der Inhalt von einem Ende des Sackes zum anderen geworfen wird; nach 10—15 Minuten sind die Würfel polirt. Die in die Tiegel gestampften Oxyde stellen nach der Reduktion eine zusammenhängende, ziemlich leicht zu zerbrechende Masse vor; dieselbe wird entweder in einem Pochwerk oder zwischen gehärteten Walzen zerkleinert, und stellt das so erhaltene metallisch glänzende Produkt das Pulvernickel des Handels vor. In der Aurorahütte bei Gladenbach verfolgte man nach Schnabel einen anderen Weg zur Reduktion der Oxyde. Man behandelte sie in einem kleinen Schachtöfchen mit Holzkohle, wobei die gebildeten Metalle schmolzen. Diese wurden in einen Vortiegel abgestochen, in Scheiben gerissen und noch heiss zerschlagen. Man scheint aber neuerdings von diesem Verfahren wieder abgekommen zu sein, einmal wol wegen der für die weitere Anwendung des Produkts wenig geeigneten Form, dann vielleicht auch, weil das Metall beim Einschmelzen leicht geringe Mengen ihm schädlicher Stoffe aufnehmen kann.

Obgleich die *Darstellung des Nickelkupfers* auf dem oben beschriebenen trocknen Wege gegenüber der auf nassem Wege ganz erhebliche Vortheile bietet, besonders da man bei vorsichtiger Leitung des Röstprocesses ein Produkt erhält, das den von den Neusilberfabriken u. A. verlangten Eigenschaften vollständig entspricht, so ist dieselbe doch noch ziemlich umständlich. Es war daher von Interesse, als R. Wagner[1]) eine Methode veröffentlichte, nach der man mit einer einzigen Schmelzung aus dem Raffinationsstein eine brauchbare Nickelkupferlegirung herstellen könnte. Verf. hat nun den Wagner'schen Process im Kleinen nachzumachen versucht, ist aber dabei zu keinem günstigen Resultate gelangt. Er verwahrt sich übrigens dagegen als ob er auf Grund seiner Versuche ein absprechendes Urtheil über den Process fällen wollte; sind doch auch von anderen, gewichtigen Seiten günstige Erfolge berichtet worden[2]). —

R. Flechner[3]) (Direktor verschiedener Nickelwerke) hat nachstehende Nickelöfen *für Gasfeuerung* auf schwedischen Hütten als ökonomische Vortheile gewährend, billiger als Siemens'sche Regeneratoröfen und besonders geeignet für kleine Werke, bewährt gefunden.

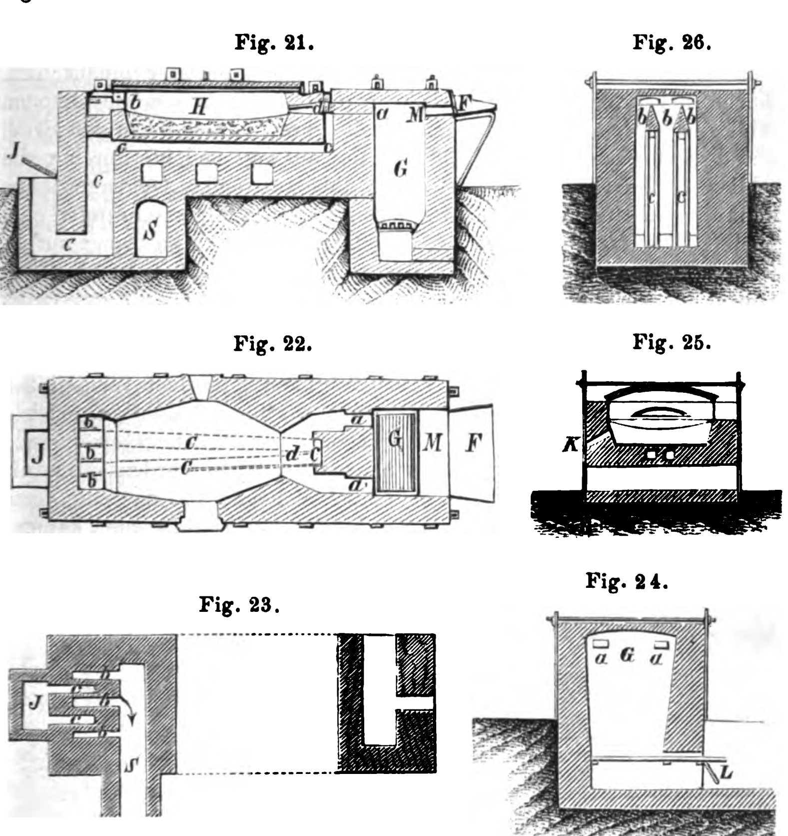
---

1) Jahresbericht 1870 p. 151.

2) Siehe die Anmerkung von Dr. L., Jahresbericht 1870 p. 154; ferner C. Küntzel, Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873, Bd. III, 1. Abth. p. 861. C. Küntzel sagt in letzterem, dass man durch Schmelzen von eisenhaltigem Garstein mit Salpeter das Eisen nicht vollständig entfernen könne, was Schweder nicht allein bei kleineren Probeschmelzungen, sondern auch beim Schmelzen im Flammenofen sehr gut gelungen ist. Schweder kann daher R. Wagner's Vorschlag, den Salpeter zu diesem Zwecke zu gebrauchen, sehr empfehlen, besonders da dabei nur geringe Mengen Schlacke fallen. Schwerspath, Gyps u. s. w. sind nur vorzuziehen, wenn ihr Preis ein verhältnissmässig niedriger ist.

3) R. Flechner, Dingl. Journ. 231 p. 251; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 24 p. 211.

a) *Raffinirherd für Nickelspeise* (Fig. 21 bis 26). *G* Gasgenerator für Holz, Holzkohlen oder Torf, aus welchem zwei Kanäle *a* die Gase in den Mischungsraum *d* führen, wovon die hier gebildete Flamme durch eine flache gedrückte Mündung von 60 Centim. Länge und im Mittel 5 Centim. Höhe in den Herdraum *H* gelangt. Aus diesem ziehen die Verbrennungsprodukte durch zwei Fuchsbögen in 3 vertikale Feuerzüge *b* nach abwärts in den Essenkanal *S* unter der Hüttensohle.



Zwischen den Fuchspfeifen *b* und von diesen nur durch dünne Ziegelwandungen getrennt, steigen 2 Windzüge *c* auf und ziehen unter der Herdplatte bis nach vorn, wo sie zu einem Windzuge vereinigt die bei *J* eingetretene, in den dünnen Wänden des Fuchses und unter dem Herd erhitzte atmosphärische Luft in den Gasmischraum *d* bringen. Bei *J* lässt sich durch Bewegung einer Klappthür oder Auflegen eines Brettes die Lufteinströmung reguliren und ist auch die Gaserzeugung in entsprechender Weise bei *L* durch Verengung der Mündung des Aschen-

falls regulirbar, sowie durch Einlegen von Kohlenstückchen in die Kanäle *a*, indem solche in diesem von den Gasen durchstrichenen Raum unangegriffen bleiben und nöthigenfalls schnell und leicht zu beseitigen sind. Der Schornstein von 18—20 Meter Höhe hat 72—75 Centim. Querschnitt. *M* Heizvorrichtung in Gestalt einer 20 Centim. hohen und die ganze lichte Länge des Generators einnehmenden Mündung an der rechten Stossseite des Ofens, um wenige Centim. tiefer liegend, als die gegenüber befindliche Einmündung der Gaskanäle *a*, und an welche erstere sich ein aufsteigendes Füllblech *F* anschliesst. Die äussere Ofenwandung ist an der Stelle jener Heizthür und darüber hinaus unter einem rückspringenden Winkel gemauert, so dass die die Oeffnung schliessende Gussplatte mit einem Theile ihres Gewichtes an den Seiten und dem Oberboden der Heizöffnung fest aufliegt und hierdurch genau schliesst. Durch ein die Gussplatte abbalancirendes Gegengewicht *o* kann die Auf- und Abbewegung dieses Thürverschlusses mittelst eines leichten Drahtzuges leicht bewerkstelligt werden. Man bringt auf das Füllblech *F* immer entsprechend Brennmaterial und stösst dasselbe beim Heben der Verschlussplatte mittelst Krücke weiter, wobei die von Aussen eindringende Luft das Entweichen von Gas auf ein sehr befriedigendes Minimum herabdrückt, ohne eine Entzündung der Gase zu bewirken. Man braucht zur anhaltenden Erzeugung von intensiver Weissglut in 12 Stunden 2 Cubikm. frisches Holz und 0,1 bis 0,2 Cubikm. feuchtes Kohlengestübbe. Das in Angeln liegende bewegliche Gewölbe des Ofens kann mittelst Differentialflaschenzuges geöffnet werden. Mündung des Aschenfalls *L*, sowie Abstichöffnung *K* liegen so, dass die fertig raffinirte Nickelspeise ausserhalb der Hütte abgelassen werden kann.

b) *Röstofen mit Gasfeuerung* (Fig. 27 bis 29). Der Generator, mit gepresstem Wind betrieben, wird mit Scheitholz, Holzabfällen,

Fig. 27.

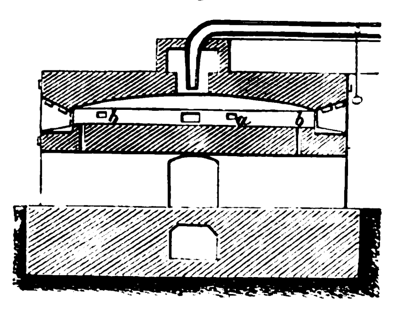
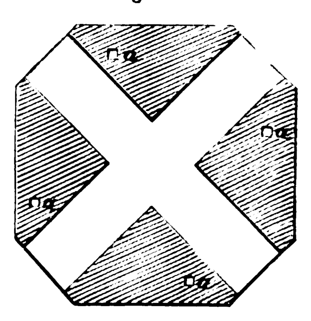


Fig. 28.

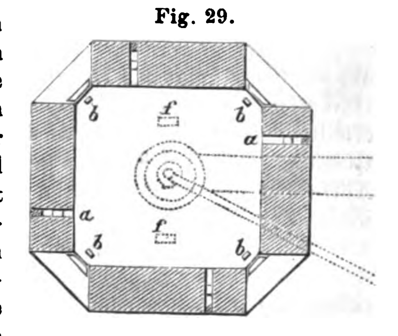


Sägespänen und Holzkohlenlösche gespeist und die Gase durch gemauerte Kanäle ohne Condensation der Destillationsprodukte den Röstöfen zugeführt. Der Gedanke, einen quadratischen Röstherd herzustellen, bei welchem die 4 Ecken die Arbeitsöffnungen bilden und die Flamme von der Mitte ausgehend sich nach den Ecken und Wandungen

verbreitet, ist zuerst vom Verf. 1863 auf der Schladminger Nickelhütte mit günstigem Erfolge zur Ausführung gebracht. Später wurden Oefen dieser Gestalt, wobei die durch direkte Feuerung erhaltene Flamme in der Mitte des Herdes über einen erhöhten Ring aufsteigt, in mehreren Exemplaren in Preuss. Schlesien und Westphalen aufgestellt.

In dem vorliegenden Gasofen gelangen die Gase zuerst in einen auf der Mitte des den Ofen schliessenden Kesselgewölbes aufgemauerten Cylinder, aus welchem sie dann gleichzeitig mit dem durch ein conisch endendes Rohr von oben eingeführten gepressten Wind durch das Gewölbe am höchsten Punkte desselben in den Arbeitsraum treten. Schieber oder Klappen in Windrohr und Gaskanal dienen zur Regulirung; auch lässt sich das conische Windrohrende beliebig tief herabschieben. Die durch Zuglöcher *a* entweichenden Verbrennungsprodukte gelangen durch die vertikalen Züge *a'* in die Anschlüsse des Essenkanals. Oeffnungen *f* im Gewölbe dienen zum Einstürzen des Röstgutes, die Fülllöcher *b* zum Ausziehen desselben. Unter diese lassen sich auf Rädern laufende Gefässe bringen. Die solide Armatur des Ofens besteht aus je 2 Stücken gebildeten achteckigen Ringen, von welchem einer etwas unter der Herdsohle, der andere in der Gewölbhöhe den Ofen umfängt. Das Röstgut lässt sich bequem durchrühren, Temperatur und Flamme rasch reguliren. —

Fig. 29.



Laroche und Prat[1]) (in Bordeaux) liessen sich ein Verfahren zur Darstellung von Nickel durch Fällung des Nickels aus schwefelsaurer Lösung mittelst Oxalsäure und Umwandlung des Nickeloxalates durch Lösungen von kohlensauren Alkalien in Carbonat patentiren (D. R. P. Nr. 3505 vom 17. April 1878). Es handelt sich dabei um eine neue allgemeine Methode der chemischen Behandlung von Erzen (Numeït, Garnierit), welche die kieselsauren Salze von Nickel und Magnesium enthalten und hauptsächlich aus Neu-Caledonien stammen[2]). Das Verfahren besteht hauptsächlich in folgenden Processen: 1) in der schnellen Zersetzung der kieselsauren Salze, den Hauptbestandtheilen der genannten Erze; 2) in der Trennung des Nickeloxyds von den dasselbe gewöhnlich begleitenden andern Stoffen; 3) in der Darstellung des kohlensauren Nickeloxyds im reinen Zustande, zwecks Gewinnung des reinen Nickels; 4) in der Herstellung des doppelt-schwefelsauren Nickeloxyd-Ammoniums, des bei der galvanischen Vernickelung angewandten Salzes. Arbeitsverfahren: Man schüttet in ein geeignetes

1) Laroche und Prat, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 3 p. 27; 5 p. 37; 8 p. 64; Chem. Zeit. 1879 Nr. 3 p. 32.

2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 227, 224.

Gefäss, etwa ein Becken aus vermauertem Granit, ein entsprechendes Quantum concentrirte Schwefelsäure von 56° bis 66° B., dazu fügt man schnell ein gleiches Quantum pulverisirtes Nickelerz und rührt dann beides gehörig durch, damit alle Theilchen des Erzes mit der Säure in Berührung kommen. Nach 2—3 Min. kommt diese Materie allmälig in Wallung, um sich nach einem Augenblick zu verdicken. Die Temperatur steigt von da ab beträchtlich, und unter starkem Aufbrausen erfolgt ein schneller und reichlicher Abgang des Wasserdampfes. In weniger als einer Viertelstunde hat die Masse ein gelbliches Ansehen angenommen und ist hart geworden. Das vollständige Aufhören des Abganges von Wasserdampf zeigt das Ende der Reaktion an. Die Silicate sind dann vollkommen zersetzt und das Erz vollkommen aufgeschlossen. Die so erhaltene feste Salzmasse wird zerschlagen und in ein hinreichendes Quantum siedenden Wassers geworfen, welches man bis zur vollständigen Auflösung der schwefelsauren Salze siedend erhält. Nach einer gewissen Zeit des Absetzenlassens schreitet man zum behutsamen Ablassen der oben stehenden grünen Nickelsulfatlösung. Der kieselartige Rückstand wird ausgewaschen und das Waschwasser zur Auflösung der später verarbeiteten Erze wieder benutzt. Um aus der grünen Nickelsulfatlösung mit ihren Beimengungen das Nickelsalz in krystallisirtem Zustand herzustellen, stellt man durch Analyse den Gehalt an Nickel fest und fügt einen äquivalenten Theil kohlensauren oder schwefelsauren Ammons hinzu. Wird hierauf die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt, so scheidet sich in der Kälte das schwefelsaure Nickelammon in Krystallen ab. Um das Nickel als Metall zu gewinnen, wird die obengenannte grüne Nickellösung in einem Kessel mit einer genügenden Menge Oxalsäure oder oxalsauren Alkalis versetzt; das zu verwendende Quantum Oxalsäure ist jedesmal erst durch Versuche zu bestimmen; es muss dem Gewicht des Nickels in der grünen Lösung äquivalent sein. Diese Lösung wird so lange gekocht, bis sich das Nickel gänzlich in oxalsaures Salz verwandelt hat; beim Erkalten scheidet sich das oxalsaure Nickel als unlösliches Salz ab. Der teigige Niederschlag des oxalsauren Nickels wird von der obenstehenden Flüssigkeit getrennt und ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt. Die noch feuchte Masse wird in einer gesättigten Lösung von Soda und Potasche vertheilt und so lange in einem geeigneten Gefäss bis auf 110° erhitzt, bis das oxalsaure Nickel vollständig in kohlensaures Nickeloxyd verwandelt ist. In der ersten Zeit ersetzt man das aus der Masse abdampfende Wasser durch anderes. Die so behandelte Masse wird darauf mit Wasser ausgelaugt und das oxalsaure Alkali wieder gewonnen. Das so erhaltene kohlensaure Nickeloxyd wird in bekannter Weise in metallisches Nickel übergeführt. —

Alfred H. Allen[1]) beschrieb ausführlich die Metallurgie

1) Alfred H. Allen, Bullet. de la soc. d'encouragement 1879 Janvier p. 32—50.

des Nickels mit besonderer Berücksichtigung der Nickelgewinnung aus neucaledonischen Erzen [1]). Eben so auch W. A. Dixon [2]). —

Th. Fleitmann [3]) (in Iserlohn) bringt Notizen über die Herstellung von walzbarem Nickel und Kobalt. Bekanntlich erhält man die beiden in ihrem Verhalten so sehr ähnlichen Metalle Nickel und Kobalt sowohl durch galvanische Fällung aus ihren Lösungen, als auch durch Reduktion aus den reinen Oxyden ziemlich leicht in einem dehnbaren Zustande. Versucht man dagegen die beiden Metalle unter den gewöhnlichen Umständen zu schmelzen, so erhält man mehr oder weniger poröse krystallinische Gussstücke, die eine Bearbeitung mit dem Hammer oder ein Auswalzen nicht gestatten, so sehr man sich auch bemüht, einen Ueberschuss von Kohlenstoff oder Sauerstoff bei dem Einschmelzen zu vermeiden. Durch jahrelange vergebliche Nachforschungen nach der Ursache dieses Mangels an Dehnbarkeit bei den geschmolzenen Metallen kam nun der Verf. auf die Vermuthung, dass beim Einschmelzen derselben eine Absorption von Kohlenoxydgas stattfinde, und er suchte nun nach einem Mittel, das Kohlenoxyd in dem Metallbade zu zerstören. Als solches benutzte er zunächst einen *Zusatz von Magnesium*, von welchem Metalle es bekannt ist, dass es sowol Kohlensäure als Kohlenoxyd unter Ausscheidung von Kohle zersetzt. Der Erfolg war ein höchst überraschender. Schon der Zusatz von $^1/_8$ Proc. Magnesiummetall verändert gänzlich die Struktur der erzielten Gussstücke, die sich nun in der Hitze mit Leichtigkeit hämmern und walzen lassen. Das Nickel zeigt diese Dehnbarkeit auch in der Kälte, während das Kobalt in der Kälte eine grosse Härte annimmt, die es für Schneidinstrumente wahrscheinlich verwendbar macht. Die Gussstücke zeigen zugleich eine grosse Dichtigkeit neben einer dem Gussstahl beinahe gleichkommenden Festigkeit und Zähigkeit, so dass Pferdegeschirre und ähnliche Gegenstände und Formstücke sich daraus darstellen lassen. (Wie im vorigen Jahresberichte [4]) erwähnt, hatte J. Wharton in Camden, im Staate New Jersey, in Paris 1878 aus reinem Nickel geschmiedete Gegenstände, darunter auch ein Pferdegeschirr, ausgestellt. Die Red.) Beide Metalle nehmen eine äusserst hohe Politur an und widerstehen vortrefflich der Einwirkung der Atmosphäre. Das Kobalt übertrifft sowol in Weisse als in Glanz das Nickel. Von den auf solchem Wege dargestellten Nickelgussstücken lassen sich die dünnsten Bleche und Drahtsorten erzielen. Die Bleche ertragen die stärksten Proben der Dehnbarkeit. Es ist dem Verf. auch gelungen, das so erzielte dehnbare Nickel

---

1) Jahresbericht 1878 p. 239 und 240.

2) W. A. Dixon, Chemic. News 1878 XXXVIII Nr. 993 p. 268.

3) Th. Fleitmann, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1879 p. 454; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 149; Industrie-Blätter 1879 Nr. 17 p. 142; Chem. Centralbl. 1879 p. 302; Chemic. News 1879 XL Nr. 1028 p. 67.

4) Jahresbericht 1878 p. 241 (vergl. auch Cl. Winkler, Jahresbericht 1877 p. 214).

und Kobalt in der Weissglühhitze mit Stahl und Eisen so zusammenzuschweissen, dass Eisen- und Stahlstücke, die auf einer oder auf beiden Seiten mit Nickel oder Kobalt überzogen worden sind, sich zu den dünnsten Nummern auswalzen lassen, ohne dass eine Loslösung der einander förmlich durchdringenden Metalle stattfindet. Ob die Vermuthung, dass die Wirkung des Magnesiumzusatzes in einer Zersetzung des absorbirten Kohlenoxyds bestehe, richtig ist, wird der Verf. durch fortgesetzte Versuche klarzustellen suchen; denn der erzielte Erfolg lässt natürlich auch andere Erklärungen über die Wirkung des Magnesiums zu. Ein wesentlicher Procentsatz des zugefügten Magnesiums (in der Regel mindestens die Hälfte) findet sich in der Masse des Metalles vor, und somit ist es ja auch denkbar, dass die kleine Menge des wirklich aufgenommenen Metalles die eigentliche Ursache der gewonnenen Dehnbarkeit des Nickels ist, ähnlich wie gleich geringe Mengen Antimon die entgegengesetzte Wirkung beim Kupfer auszuüben im Stande sind. Mit verschiedenen anderen Metallen, wie Mangan, Aluminium, Calcium etc., konnte keine gleiche Wirkung erzielt werden. Bei der grossen Verwandtschaft, die das Magnesium zum Stickstoff besitzen soll, wäre es auch möglich, dass der Zusatz desselben eine Zersetzung von geringen Mengen einer Stickstoffverbindung (Cyan) im Nickel bewirkt. Auch bei anderen Metallen scheint ein geringer Zusatz von Magnesium eine auffallende Strukturveränderung zu bewirken. Ein grobkörniger Stahl z. B. erhält durch Zusatz von $^1/_5$ Proc. Magnesium einen feinkörnigen, muschligen Bruch, während ein ohne solchen Zusatz umgeschmolzener diese Veränderung nicht zeigt. Bei den Versuchen muss das Magnesium durch ein Loch im Deckel des Tiegels eingebracht werden, nachdem man vorher durch Zusatz von einigen Stückchen Holzkohle den Sauerstoff entfernt hat; andernfalls hat man heftige Explosionen zu befürchten. — Hugo Fischer[1]) lieferte eine Schilderung der Geschichte und des gegenwärtigen Standes der Fabrikation von Argentan (Neusilber) im sächsischen Erzgebirge.

R. Flechner[2]) (in Salzburg) bringt in seiner Arbeit über Vorkommen und Ausbeute der Nickelfundstätten Notizen über die Produktionsfähigkeit der verschiedenen Länder an Nickel. Schweden und Norwegen stellen, einen schwunghaften ungestörten Betrieb vorausgesetzt, 4400 Ctr. Nickel in Aussicht; Piemont (Varallo) 250—260 Ctr.; Schladming 100 Ctr. (1840 u. 1845 200—240 Ctr.); Dobschau 760—800 Ctr.; Leogang 60—80 Ctr.; Dillenburg 60 Ctr.; St. Blasien 30—36 Ctr. Die Gesammtausbeute der grösseren europäischen Nickelaufschlüsse taxirt der Verf. auf 5800—5860 Ctr. Nickel, zu welcher die nickelhaltigen Pyrite (in Scandinavien, Piemont etc.) 80 Proc., die Nickel-Arsen-Erze 20 Proc. beisteuern. — Nach G. Ph.

1) Hugo Fischer, Technolog. Studien im sächsischen Erzgebirge, Leipzig 1878 p. 76.

2) R. Flechner, Dingl. Journ. 232 p. 256, 363.

Schweder[1]) betrug die Nickelproduktion in Schweden und Norwegen 1875 7200 Ctr., wovon auf

Schweden 1000 Ctr.
und auf Norwegen 6200 „

kamen. Für 1876 sei die Produktion noch gestiegen, seit 1877 hätten angesichts der Einfuhr der neucaledonischen Erze die meisten Nickelwerke ihren Betrieb eingestellt. — Ueber die Nickelproduktion in Preussen im Jahre 1877 liegen folgende amtliche Mittheilungen[2]) vor:

Es producirte

die Victoriahütte zu Naumburg a/B. (R.-B. Liegnitz)	770 Ctr. Nickel
Fleitmann und Witt in Iserlohn	580 „ „
Basse und Selve in Altena	110 „ „
die Aurorahütte bei Erdhausen (R.-B. Wiesbaden) .	54 „ „
	1514 Ctr. Nickel

im Werthe von 545,300 Mark. —

Ueber die Einfuhr von Nickelerzen aus Neu-Caledonien[3]) bemerkt der letzte Geschäftsbericht der *Victoriahütte zu Naumburg a/B.*[4]): der Umstand, dass an diesen Erzen grosse Summen verloren worden sind, und unter heutigen Verhältnissen auch jetzt noch verloren werden, in Verbindung mit der Thatsache, dass gerade die für die Verfrachtung günstigsten Monate Juli, August, September, welche im Jahre 1877 1,647,460 Kilogrm. heranbrachten, im Jahre 1878 kein Material zuführten, lasse hoffen, dass die Einfuhr dieser Erze mit dem März 1878 thatsächlich sein Ende erreicht hat. (Nach einer Notiz, die wir gelegentlich der Pariser Ausstellung erhielten, sollen aus Neu-Caledonien über 20,000 Tonnen Nickelerze mit durchschnittlich ca. 10 Proc. Nickelgehalt nach Frankreich und England verschifft worden sein. D. Red.) Immerhin dürfte es aber unter den jetzigen Verhältnissen lange dauern, bis der Nickelmarkt jene in Frankreich aufgesammelte Menge Material aufgebraucht hat, da neue Absatzquellen, welche die so mächtige Ueberproduktion aufnehmen könnten, nicht erschlossen worden sind. Das Projekt der türkischen Regierung, die Kupfermünzen durch Nickel zu ersetzen, ist auch nach Beendigung des Krieges nicht wieder aufgetaucht. Seine Ausführung, wenn man es wieder aufnehmen sollte, ist auch dadurch in grössere Ferne gerückt, dass der belgische Offerent, ein ebenso reicher, wie in diesem Industriezweig erfahrener Geschäftsmann, inzwischen verstorben ist. Das immer wieder auftauchende Gerücht, dass Russland ebenfalls Nickelmünzen einführen wolle, ist vorläufig wenigstens als ein leeres zu bezeichnen. —

Zink.

O. Loiseau[5]) construirte ein neues Gasfeuerungssystem für Zinköfen. Die Anwendung der Gasfeuerung ist im Allgemeinen noch verhältnissmässig wenig in den verschiedenen metallurgischen Zweigen ausgebreitet. Diese langsame Verbreitung der gasförmigen

1) G. Ph. Schweder, Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 45 p. 378.
2) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1878 XXVI 6. Liefer. p. 229.
3) Jahresbericht 1878 p. 233, 239.
4) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 49.
5) O. Loiseau, Revue universelle 1878 Tome IV p. 303; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 20 p. 171.

Brennstoffe beruht hauptsächlich in der herrschenden Meinung, dass die Gasfeuerung, soll sie vortheilhaft verwirklicht werden, die Oefen mit complicirten Apparaten überladen müsste, z. B. mit Regeneratoren und Wärmerecuperatoren wie bei den Systemen Siemens und Ponsard. In der That erstreben diese Apparate theoretische Vollkommenheit und wären in der Praxis Unvollkommenheiten in der complicirten Construktion nicht unvermeidlich, erforderten sie ausserdem nicht sehr aufmerksame Leitung, wie besonders das System Siemens, so könnte man wirklich die Verbrennung unter den günstigsten theoretischen Bedingungen mit Rücksicht auf Brennstoffersparniss damit erzielen. Aber in Wirklichkeit verlangen diese in der Anlage sehr theuren Apparate, deren Leitung schwierig ist, eine sehr gewissenhafte Unterhaltung und Beaufsichtigung, und bei ihrem Gebrauch zeigen sich fast immer die Grundlagen der theoretischen Erfindung. Das hauptsächlichste Resultat, welches diese Apparate erreichen können, ist: sehr hohe Temperaturen durch heftige Ueberhitzung der Luft und der Gase mittelst verlorener Wärme und dies als Vorbereitung zur Verbrennung. Aber die Fälle, in denen man so sehr hohe Temperaturen nöthig hat, sind ziemlich vereinzelt, wenn man alle Oefen der Metallurgie im Allgemeinen berücksichtigt, und übersieht man diesen *einzelnen* Vortheil, so finden sich viele Beispiele, in denen man nach theuren Versuchen diese Systeme aufgab, weil es schwer hielt, *für gewöhnlich* einen guten und regelmässigen praktischen Betrieb zu erlangen. In vielen Fällen hat man bei dem Aufgeben dieser Systeme geschlossen, dass die Gasfeuerung im Allgemeinen der Praxis sehr grosse Schwierigkeiten entgegenstelle, und sozusagen die Idee aufgegeben, auf irgend eine Weise gasförmige Brennstoffe verwenden zu können. Da man aber einstimmig den Vortheil erkannt hat, unter vielen Umständen Oefen mittelst gasförmiger Brennstoffe zu befeuern, so kann man hoffen, ohne bei den erwähnten Apparaten auf theoretische Vollkommenheit abzuzielen, einen bedeutenden Vortheil bei der gewöhnlichen Feuerungsmethode zu erreichen, indem man in einem nahe dem Ofen stehenden Gaserzeuger festen Brennstoff in Gas umwandelt, dieses ungekühlt in den Ofen führt und durch rationelle Vertheilung von Luft verbrennt, die auf einfache Weise durch Circulation unter der Ofensohle, in den Wänden, die sie stets abkühlen muss, oder in den Kanälen für die verlorene Flamme erneuert werden kann. In vielen Fällen werden neben den Oefen stehende Dampfkessel als Wärmeempfänger dienen. Diese der Ausbreitung der Gasfeuerung günstige Vereinfachung bildet das System Boëtius und ganz besonders das System Bicheroux, auf Glüh-, Puddel- und selbst Stahlschmelzöfen angewendet. Auf dem Eisenwerk Ougrée, wo alle Glühöfen in Bicheroux-Oefen mit grossem Vortheil umgewandelt wurden und wo das Gaspuddeln durch A. Raze in praktischer Weise vollkommen erreicht ward, indem es grosse ökonomische Verbesserungen bewirkte und bald in allen Oefen zur Anwendung kam, hat man durch lange Praxis ine experimentale Bestätigung dieses werthvollen Systems erlangt.

Durch Vermittelung dieses Werkes ist das System Bicheroux bei Glüh- und Puddelöfen auf anderen Hütten vielfach angewendet worden.

Lange schon befasste sich der Verf. mit der Erfindung eines möglichst *einfachen Gasfeuerungssystems*, das allen besonderen Bedingungen eines Zinkerz-Reduktionsofens entsprechen könnte. Denn hier sind andere Rücksichten zu nehmen als bei Glüh-, Puddel- oder Schmelzöfen. Man kann nicht erwarten, die Produktionsfähigkeit eines Ofens in einer gegebenen Zeit in demselben Verhältniss zu erhöhen, als man in ihm eine höhere Wärme entwickelt; hier ist die Entwickelung der Reduktion bestimmt begrenzt, will man grosse Metallverluste durch Verdampfung, die Hauptursache derselben, vermeiden und die Destillationsgefässe gegen die Einwirkung einer zu grossen Hitze schützen. Andererseits ist das Zinkerz ein sehr schwer reducirbares Oxyd, indem es ungefähr 1100° C. zur Reduktion beansprucht. Die Aufgabe bestand darin, diesen passenden Temperaturgrad in allen Theilen des Ofens hervorzubringen; bei niedrigerer Temperatur wäre die Reduktion null oder zu langsam und der Nutzeffekt des Ofens zu gering; in den Theilen, wo sich eine viel höhere Temperatur bildete, z. B. 15—1600° C., wäre die Reduktionsbeschleunigung viel zu stark: der Zinkdampf würde meist uncondensirt entweichen und der Verdampfungsverlust sich bedeutend erhöhen, unberücksichtigt, dass diese zu energische Hitze für den Bestand der feuerfesten Produkte ungemein schädlich wäre. Die Räumlichkeit der Zinköfen ist im Allgemeinen ziemlich gross, und hierin besteht eine der grössten Schwierigkeiten des Problems, eine gleichmässig vertheilte Wärme zu erlangen. Die Diagramme, welche die relative Abnutzung der Destillirgefässe und das ungleiche Ausbringen in den verschiedenen Ofenzonen darstellen, lassen es erkennen, wie ungleich die Feuerungsverhältnisse in den verschiedenen Niveaus der Zinköfen mit gewöhnlichen Feuerungen sind; und wir fügen hinzu, dass bei den gewöhnlichen Methoden der Gasbenutzung als Brennstoff sich in den verschiedenen Ofentheilen ebenso unausbleiblich sehr grosse Temperaturunterschiede zeigen müssen. Die Versuche mit dem System Siemens sind bei den Lütticher Zinköfen nicht beendigt worden. Dasselbe besteht auf einigen Hütten mit schlesischen Oefen; aber Verf. ist der Ansicht, dass die bei dieser besonderen Anwendung ununterbrochen entwickelte Temperatur höher ist, als sie für die Zinkreduktion sich eignet, und dass daraus grösserer Metallverlust durch Verdampfung folgt, während andererseits etwas an Brennmaterial gespart wird. Bei den verschiedenen bisherigen Gasfeuerungsversuchen in Zinköfen, die meist erfolglos waren, ist man immer davon ausgegangen, Brennmaterial zu sparen. Zunächst suchte man in möglichst grossem Maassstabe die verlorene Wärme zu benutzen, indem man die Verbrennungsluft stark erhitzte; man verbrannte die Gase mittelst dieser heissen Luft im ersten Theil des Ofens, dann benutzte man die entwickelte Wärme zur Feuerung des zweiten Ofentheils. Welches auch die Art dieser heissen Lufteinführung beim Gaseintritt in den Ofen war, unvermeidlich bildeten sich gegenüber dem Lufteintritt

sehr begrenzte Verbrennungscentren, an denen die entwickelte Wärme übermässig und die Flamme kurz war; in Wirklichkeit erhielt man in den verschiedenen Ofentheilen keine gleichmässige Temperatur; die Rückstände der Retorten haben oft die Lebhaftigkeit der Verbrennung an bestimmten Stellen erwiesen. Das System Siemens suchte den Unregelmässigkeiten durch häufige Umstellung des Stromes zu begegnen; aber in diesem Falle wissen alle Zinkhüttenleute, wie schädlich selbst eine geringe Abkühlung der Retorten oder Muffeln für das Ausbringen ist, wenn sie sich in voller Destillirfähigkeit befinden. Bei dem neuen System der Gasfeuerung in Zinköfen ist man von einem ganz andern Gesichtspunkte ausgegangen. Man glaubte eine grössere Wirkung zu erzielen und hielt es für wichtiger, an den feuerfesten Produkten möglichst zu sparen und das Metallausbringen zu verbessern, dabei erwartete man, dass eine rationellere Feuerungsmethode wie die rohe Verbrennung auf gewöhnlichen Rosten auch einige Brennstoffersparniss gewähren könne. Um die entwickelte Wärme in allen Ofentheilen gleichmässig zu vertheilen und an allen Stellen den für die Reduktion genau passenden Temperaturgrad zu erzeugen, hegte der Verf. den Gedanken, die Verbrennung zu theilen und dieselbe durch schrittweise erwärmte Luft zu bewirken, indem der Verf. beim Gaseintritt in den Ofen mit gänzlich kalter Luft beginnt. Die ersten Versuche in dieser Richtung an zwei gewöhnlichen Lütticher Oefen stammen aus dem Monat Juni 1877, und ist das System unter dem Namen Oeschger, Mesdach und Co. patentirt.

Als Gasgenerator wurde der von Bicheroux benutzt. Das Eigenartige der neuen speciell für Zinköfen bestimmten Gasfeuerung besteht daher hauptsächlich in der Anwendung einer methodischen Vertheilung der Verbrennung. Es wird eine allmälige und methodische Verbrennung der Gase in mehreren Verbrennungskammern bewirkt, deren Räumlichkeit den Ofendimensionen angepasst ist, um in dem Raum zwischen einer jeden den für die Zinkreduktion genau passenden Temperaturgrad zu erzeugen. Hierzu regulirt man die Menge der in jede Verbrennungskammer eingeführten Luft und wirkt ferner auf die Temperatur der zur Gasverbrennung bestimmten Luft ein. Dieser Umstand besonders ist ein Hauptfaktor in dem neuen Feuerungssystem. Beim Gaseintritt in den Ofen, wo man gewöhnlich eine zu intensive Hitze erzeugt, wird die Verbrennungsgeschwindigkeit gemässigt, indem man hier zunächst kalte Luft zuführt. Die Verwendung von kalter Luft, in dünnen Schichten und mässigen Mengen dem Gas zugeführt, verhindert die Erzeugung einer zu hohen Temperatur in einer beschränkten Zone, bewirkt aber anderweits die Bildung von langen Flammen mit mässiger Temperatur, welche die Retorten oder Muffeln umspielen. Beim Durchziehen des so entzündeten Gasstromes und in die anderen Verbrennungskammern, wo nach und nach die anderen Theile der in den Gasen enthaltenen brennbaren Elemente verbrennen, unter möglichster Conservirung von langer Flamme, werden allmälig

passende, mehr und mehr erwärmte Luftmengen eingeführt und zwar im Verhältniss wie der Gasgehalt an brennbaren Elementen abnimmt. Die Vertheilungsweise der Luft, die erst kalt und dann immer wärmer ist, je nachdem das Gas verbraucht wird, ist dem neuen System eigenthümlich. Die ganze Feuerung erfolgt mittelst des natürlichen Zuges eines Schornsteins, und diese Anwendung des Gases ist an und für sich die einfachste: sie braucht weder einen Regenerator, noch einen Wärmesammler (Recuperator) [1]). Die Lufterwärmung geschieht einfach durch Durchströmung der Wände, deren Abkühlung nicht schädlich ist. Man kann dabei verschiedene Anordnungen treffen. Die Zinköfen zu Ougrée, die der Verf. zu den Versuchen benutzte, waren zwei gewöhnliche an einander stehende Lütticher Oefen, der zweite ward durch die vom ersten Ofen herabkommenden Flammen gefeuert. Diese allgemeine Anordnung, seit geraumer Zeit für das System Siemens getroffen, erschien für das neue Princip der Verbrennung passend. Man hat hier zwei Verbrennungskammern, eine an der Basis der ersten Abtheilung, gespeist durch kalte Luft, die andere an dem Obertheil der zweiten Abtheilung, gespeist durch überhitzte Luft; aber dasselbe kann durch andere Ofenformen erreicht werden, die drei oder vier Verbrennungskammern besitzen; diese Anordnungen sind die allgemeineren und befinden sich in der Patentbeschreibung. —

Binon und Grandfils [2]) construirten ebenfalls einen Zinkofen. Sowol Galmei als Blende kommt bekanntlich häufig mit anderen Erzen gemengt vor. Ganz besonders ist es die Blende, welche auf Gängen und Lagern fast beständig von Bleiglanz begleitet ist. Bis jetzt wurden diese Erzgemenge durch die Aufbereitung getrennt; es ist indess nicht zu verkennen, dass bei innigen Gemengen die Trennung kostspielig und nur unter namhaften Metallverlusten und nie ganz vollkommen erreicht wird. Die Verhüttung bleihaltiger Blenden bietet in den jetzt gebräuchlichen Zinköfen gewisse Schwierigkeiten. Das durch die Röstung in Bleioxyd verwandelte Blei greift die feuerfesten Gefässe an, durchlöchert dieselben und erhöht somit den Verbrauch an Röhren oder Muffeln und gleichzeitig den Metallverlust. Es werden deshalb nicht gern Zinkerze verhüttet, die mehr als 6 bis höchstens 8 Proc. Blei enthalten. Das Blei wird in den Röhren reducirt, zum Theil als Bleikörner (Granalien) oder verschlackt in den Rückständen zurückgehalten. Um dieses Blei wieder zu gewinnen und zu verwerthen, werden die Rückstände einer Verwaschung und Setzarbeit unterworfen. Der von den Obengenannten construirte Ofen soll nun hauptsächlich die bessere Verwerthung der gemischten Erze erzielen. Dieser Ofen unterscheidet sich von dem belgischen System sowol als von dem schlesischen hauptsächlich durch die Form und Stellung der Gefässe. Ihr Querschnitt ist eine Ellipse von 0,30 zu 0,40 Meter und ihre Stellung

---

1) Jahresbericht 1877 p. 1114.
2) Binon und Grandfils, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 117.

eine verticale bei einer Länge von ungefähr 2,40 Meter, wovon 1,80 Meter dem Feuer ausgesetzt sind. Diese Röhren, deren 12 bis 16 in einem Ofen zu stehen kommen sollen, sind oben und unten offen; unten stehen dieselben in einem gusseisernen Schuh oder Kasten, der nach vorn mit einer Oeffnung versehen ist. Die Beschickung wird von oben eingebracht, nachdem der untere Theil der Röhre, welcher im Bodengewölbe des Ofens steckt, mit Koksklein oder ausgebrannten Rückständen gefüllt ist; hierauf wird die obere Oeffnung der Röhre mit einem Stopfen von feuerfester Masse geschlossen und verschmiert; ebenso wird die Thür des gusseisernen Kastens geschlossen und verschmiert. Nach Beendigung der Reduktion wird letztere geöffnet und die ausgebrannten Rückstände ausgekratzt und in einen untergeschobenen Wagen entladen. Am obern Ende des im Feuer befindlichen Theiles der Röhre befindet sich in der Seitenwand eine Oeffnung, welche zur Aufnahme der Vorlage zur Condensation des Zinkes bestimmt ist, und diese wird wieder mit einer Allonge von Eisenblech versehen zur Condensation des Zinkstaubes wie bei den belgischen Oefen. Es wird von den Erfindern erwartet, dass bei dieser Disposition das reducirte Blei sich im untersten Theile der Röhre ansammelt, ohne die Wände derselben anzugreifen, und dass das Zink ebenso vollständig wie bei den gebräuchlichen Oefen reducirt, destillirt und condensirt wird. Die Heizung soll durch Verbrennen der in einem Generator erzeugten Gase oder durch Siemens-Regeneratoren geschehen. Im Allgemeinen kann die Zweckmässigkeit der Disposition des neuen Ofens wol kaum in Abrede gestellt werden. —

E. Landsberg[1]) (in Aachen) meldete ein neues Verfahren der Zinkgewinnung aus Blende (mit Verwerthung des Schwefels der Blende) im Deutschen Reichspatentamte (P. A. Nr. 23280 vom 30. Nov. 1878) an. Es besteht im Wesentlichen darin, dass man die Blende theilweise abröstet und dann mit gebranntem Kalk und Kohle oder Koks in der Muffel behandelt, wobei Calciumsulfuret entsteht und der grösste Theil des in der Blende enthaltenen Zinks sich verflüchtigt; dieses wird, wie bei dem gewöhnlichen Zinkofen, condensirt oder auch als Zinkoxyd gesammelt; aus dem Schwefelcalcium wird Schwefelwasserstoff entwickelt und durch dessen Einwirkung auf die beim theilweisen Abrösten der Blende gebildete schweflige Säure wird Schwefel erzeugt. Die Reaktion zwischen Schwefelzink, Kalk und Kohle ausgedrückt in der Formel:

$$ZnO + ZnS + CaO + C = 2\,Zn + CaS + CO_2$$

ist, wie der Patentsucher mit Recht betont, nicht neu; es ist aber nichts destoweniger wahr, dass sie noch nicht zur praktischen Verwerthung für Zinkfabrikation gekommen ist, und dies ohne Zweifel deshalb, weil man noch nicht dazu übergegangen ist, die Blende, welche man der Behandlung mit gebranntem Kalk und Kohle unterwerfen wollte, vorher

1) Landsberg, Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1879 Nr. 8 p. 62; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 12 p. 104; Chem. Zeit. 1879 Nr. 1 p. 3; Chem. Centralbl. 1879 p. 302.

theilweise abzurösten. — In der That, das Verfahren misslingt, wenn man die Blende ungeröstet zur Verwendung bringen will, denn das Ausbringen an Zink ist dann ein sehr schlechtes. Das Verfahren ist aber auch insofern unpraktisch, als bei Verwendung von ungerösteter Blende, also bei gänzlichem Unterdrücken des Röstens, der Rückstand zunächst wenigstens keine weitere Verwendung hätte und die Umgebung belästigen müsste. Bei der Anwendung von theilweise abgerösteter Blende ist beiden Unzuträglichkeiten abgeholfen. Das Ausbringen ist besser als das im gewöhnlichen Zinkofen, und der Rückstand findet seine Verwendung zur Einwirkung auf die schweflige Säure, welche beim theilweisen Abrösten der Blende sich bildet. Die Arbeiten zur Ausführung des Verfahrens sind folgende: 1) Theilweises Abrösten der Blende; es geschieht dies im Muffelofen. Bis jetzt ist es nicht gelungen, Blende vollständig im Muffelofen abzurösten; es gelingt aber leicht, ungefähr die Hälfte des Schwefels im Muffelofen zu entfernen und also theilweise abgeröstete Blende darzustellen. Wollte man die theilweise Abröstung auf offener Sohle vornehmen, so wäre in dem Röstgase, gemischt mit dem Feuergase, die schweflige Säure, welche beim Rösten sich entwickelt, zu sehr verdünnt für die weitere Bestimmung. Man verwendet als Muffelofen alle Oefen dieser Art, namentlich den Ofen von Hasenclever und Helbig, insofern es gelingt, Einigung mit den Patentinhabern zu erzielen. 2) Der theilweise, ungefähr bis zur Hälfte ihres Schwefelgehaltes abgerösteten Blende wird gebrannter Kalk und magere Kohle beigemischt, und zwar in variabelem Verhältnisse, zu berechnen jedes Mal nach dem Quantum Schwefel, das noch in der Blende sich befindet, und nach dem Quantum Zink- und Calciumoxyd, das zu reduciren ist; sowol vom Kalke als von der Kohle wird ein mit der Natur des Erzes variabeler Ueberschuss zugesetzt. Die Mischung wird behandelt in einem Muffelofen von der Construktion der Zinköfen; man verwendet dazu die Oefen aller Art sowol des belgischen wie des schlesischen oder auch des gemischten Systems, doch haben Oefen mit Gasheizung den Vorzug; die Behandlung ist dieselbe wie die des Zinkoxyds (d. h. wie die der gerösteten Blende oder des calcinirten Galmeis) im jetzt gebräuchlichen Zinkofen; ganz wie bei der Behandlung des Zinkoxyds erhält man auch hier metallisches Zink und Zinkstaub; die Rückstände sind Gegenstand weiterer Verarbeitung. 3) Die Muffelrückstände, vorzüglich aus Schwefelcalcium bestehend, werden in einem geschlossenen Gefässe mit Salzsäure behandelt; der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wird von unten in einen Thurm geleitet, der mit Koks gefüllt ist und dem von oben Wasser zugeleitet wird. In denselben Thurm gelangen, ebenfalls von unten, die aus der Muffel des Röstofens herkommenden, an schwefliger Säure reichen Gase. Durch Einwirkung des einen Gases auf das andere scheidet sich der grösste Theil des in beiden enthaltenen Schwefels aus. Man hat zwei Thürme, die abwechselnd dienen. Die Vortheile des neuen Verfahrens bestehen in Folgendem: 1) Die Röstung der Blende kostet weniger, als wenn

sie, wie beim jetzigen Zinkhüttenprocesse, so geführt sein muss, dass so wenig als möglich Schwefel darin bleibe. 2) Die Blende giebt ein besseres Ausbringen an Zink und Zinkstaub als bei dem jetzigen Verfahren. 3) Man gewinnt Schwefel, der sich verwerthen lässt. 4) Während es bis jetzt nicht möglich gewesen ist, die Blende von Schwefel zu befreien, ohne diesen in Form von schwefliger Säure fast sämmtlich in die Luft zu jagen und diese dadurch schädlich für die Vegetation zu machen, wird durch das neue Verfahren das Quantum Schwefel, welches in Form von schädlichen Gasen in die Luft entweicht, auf ein Minimum reducirt. Es ist allerdings wahr, dass der Muffelofen von Hasenclever und Helbig die Hälfte des Schwefels derjenigen Blenden, welche in diesem Ofen abgeröstet werden, in Schwefelsäure verwandelt und somit das Quantum der in die Luft ausströmenden schwefligen Säure vermindert; da aber der Hasenclever'sche Ofen nicht für alle Sorten von Blende anwendbar ist und von denjenigen Blenden, für die er verwendbar ist, nur der halbe Schwefelgehalt unschädlich gemacht wird, so kann man annehmen, dass er höchstens $^1/_8$—$^1/_4$ der in den Röst-Hütten sich entwickelnden schwefligen Säure unschädlich machen kann, und auch dies ist nur möglich, wenn man in der Nähe Absatz für Schwefelsäure hat; denn es ist schwer, diese in die Ferne zu verschicken, während man den bei dem neuen Verfahren zu gewinnenden Schwefel leicht in Fässer verpackt verschicken kann. Das Patent bezieht sich somit nicht auf specielle Apparate; es bezieht sich auf ein neues Verfahren, Blende auf Zink zu verhütten unter Gewinnung eines Nebenprodukts, des Schwefelcalciums, welches, auf ein anderes Nebenprodukt, die schweflige Säure, einwirkend, ein werthvolles Produkt, den Schwefel, liefern kann, und zwar ohne die Luft zu verunreinigen, während bei dem jetzigen Verfahren der Blendeverhüttung man nicht zu verhindern im Stande ist, dass die Luft durch schweflige Säure stark verunreinigt werde und sich schädlich für die Vegetation erweise. Anstatt der in der Patentbeschreibung enthaltenen Formel:

$$ZnS + ZnO + CaO + C = 2\,Zn + CaS + CO_2$$

wäre es vielleicht systematischer zu setzen:

$$2\,ZnS + ZnO + 2\,CaO + 1{,}50\,C = 3\,Zn + 2\,CaS + 1{,}50\,CO_2$$

oder auch

$$2\,ZnS + ZnO + 2\,CaO + 2\,C = 3\,Zn + 2\,CaS + CO + CO_2$$

Alle drei Formeln seien richtig, und es hänge von den Umständen ab, ob die eine oder die andere sich realisirt. —

Hauzeur[1]) (in Lüttich) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 3729 vom 15. Sept. 1877) auf einen belgischen Zinkdestillirofen. Derselbe besitzt zwei nebeneinanderliegende Abtheilungen, in deren erster die Röhren bei direkter Feuerung erhitzt werden. Die unverbrannten Feuergase durchziehen die zweite Abtheilung von oben nach unten und werden durch zugeführte Luft verbrannt, welche durch die

1) Hauzeur, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 22 p. 196.

abgehende Wärme der zweiten Abtheilung erhitzt ist. — Verbesserungen in der Zinkfabrikation liess sich B. Kossmann[1]) (in Königshütte) patentiren (D. R. P. Nr. 5923 vom 7. Jan. 1879). Obwol zur besseren Condensation der Zinkdämpfe Exhaustoren schon in Anwendung gebracht worden sind, welche dieselben aus den Muffeln absaugen, also namentlich gegen das Ende der Operation günstig wirken, wenn in den Muffeln kein Ueberdruck mehr herrscht, so hat doch diese Verbesserung eine häufige Verwendung in der Praxis noch nicht gefunden. Der Patentträger hofft nun durch Anwendung der Exhaustoren und der ihm patentirten Verbindungsweise derselben mit der Muffel grosse, praktische Vortheile zu gewinnen, indem er den Exhaustor ausserdem noch mit einer Sammelkammer in Verbindung setzt, wo die letzten Theilchen mit fortgerissenen Zinks condensirt werden. Die ganze Einrichtung ist derart, dass die Einwirkung des Exhaustors auf eine einzelne Muffel unterbrochen werden kann. — L. Kleemann[2]) (in Myslowitz) liess sich (wie bereits im vorigen Jahresbericht[3]) kurz erwähnt) eine Vorlage mit Condensator für Zinkdestilliröfen patentiren. Die in Vorschlag gebrachte neue Einrichtung bietet zwei Vortheile: ein grösseres Ausbringen von Zink, sodann aber hauptsächlich die Beseitigung der Gefahren, welchen die in den Zinkhütten beschäftigten Arbeiter durch die Einathmung von Zinkdampf ausgesetzt sind. Die giftige Wirkung desselben, welche sich so häufig in einem frühzeitigen Siechthum (Zinkkrankheit) äussert, ist durch diese neue Erfindung unschädlich gemacht. Die Anordnung des Apparates beruht auf der Thatsache, dass bei gegenwärtig grösseren Mengen von Zinkdampf in einem Raume zur Bildung flüssigen Zinkes eine vermehrte Anregung gegeben ist, vorausgesetzt natürlich, dass auch in Beziehung auf die Temperatur dem Bedürfniss genügt ist. Zu diesem Zwecke schliesst sich oberhalb der Vorlage ein kastenartiger Aufsatz (Condensator) an, dazu bestimmt, durch seinen vermehrten Raumgehalt verlangsamend auf den Abzug der in dem unteren Theil der Vorlage unverdichtet gebliebenen und in den Aufsatz aufsteigenden Zinkdämpfe zu wirken. Zur Erzielung der zur Verflüssigung der Zinkdämpfe nöthigen Temperatur bildet den oberen Verschluss des Aufsatzes ein dort aufgelegter Rost mit einer denselben bedeckenden Lage aus Zündern gesiebter Räumasche. Die gasförmigen Destillationsprodukte werden in dem Condensator von dem sich verdichtenden Zink befreit und gehen durch den Rost durch Kniestücke aus dünnem Eisenblech in einen aus demselben Material gefertigten grossen Sammelkasten und von da in die Esse. Im Sammelkasten und in den Kniestücken sammelt sich nach und nach eine bedeutende Menge Zinkoxyd an. —

1) B. Kossmann, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 31 p. 280; Chem. Zeit. 1879 Nr. 1 p. 9; 35 p. 491.
2) L. Kleemann, Chem. Zeit. 1879 Nr. 36 p. 512.
3) Jahresbericht 1878 p. 273.

G. Borgnet[1]) lieferte eine ausführliche Beschreibung der Zinkindustrie in Cornwallis. —

R. Fresenius[2]) bestimmt den Werth des im Handel vorkommenden Zinkstaubes[3]), (der sich bekanntlich nach der Menge des darin enthaltenen metallischen Zinkes richtet), indem er denselben in verdünnter Schwefelsäure löst, das frei gewordene Wasserstoffgas nach dem Trocknen mittelst Schwefelsäure durch Kupferoxyd verbrennt und das entstandene Wasser durch ein Chlorcalciumrohr quantitativ bestimmt. 18 Th. Wasser entsprechen 65 Th. Zink. —

Die Produktion an Rohzink[4]) betrug auf den deutschen Zinkhütten in den zehn Jahren 1868 bis 1877:

	Menge: Ctr.	Werth: Mark
1868	1,322,636	24,211,590
1869	1,397,013	25,421,901
1870	1,279,598	21,419,826
1871	1,165,943	21,130,782
1872	1,167,722	23,416,629
1873	1,255,098	28,289,460
1874	1,408,529	28,647,519
1875	1,486,740	30,884,917
1876	1,664,541	34,812,221
1877	1,899,916	33,812,848

Preussen lieferte im Jahre 1877 1,894,882 Ctr. im Werthe von 33,717,704 Mark (1876 1,660,816 Ctr. und 34,731,222 Mark) und zwar in Schlesien (28 Werke) 1,148,469 Ctr. und 21,094,864 Mark (1876 987,545 Ctr. und 21,505,403 Mark), Westfalen (2 Werke) 199,007 Ctr. und 3,893,740 Mark (1876 230,779 Ctr. und 3,923,243 Mark), Rheinland (5 Werke) 547,406 Ctr. und 8,729,100 Mark (1876 442,492 Ctr. und 9,302,576 Mark). Ausserdem lieferte noch ein Werk im Königreich Sachsen 5034 Ctr. für 95,144 Mark (1876 3725 Ctr. und 80,999 Mark). An Zinkerzen wurden im Jahre 1877 von sämmtlichen Werken verhüttet: 11,263,846 Ctr. (1876 9,938,646 Ctr.), nämlich: 10,602,371 Ctr. inländische (1876 9,629,051 Ctr.) und 661,475 Ctr. ausländische (1876 309,595 Ctr.). —

Literatur.

1) Das Zink-Hüttenwesen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, nebst einer ausführlichen Beschreibung der Darstellung von Zinkweiss (nach der Wetherill'schen Methode), sowie der Entsilberung von Werkblei mittelst Zink. Von Wilhelm Strecker (Chemiker in der Sodafabrik zu Nagy-Bocskó in den Marmaros). Mit 1 Tafel. Wien 1879, Alfred Hölder.

---

1) G. Borgnet, Revue universelle 1877 Tome II Nov. et Dec.; Berg- und hüttenm. Zeit. 1878 Nr. 46 p. 381; 47 p. 397; 50 p. 424.
2) R. Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie 1878 p. 465; Dingl. Journ. 230 p. 329; Chem. Industrie 1878 Nr. 11 p. 374.
3) Jahresbericht 1878 p. 267.
4) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 265; 1877 p. 208; 1878 p. 277.

Kadmium.

Preussen[1]) producirte im Jahre 1877 in den oberschlesischen Zinkhütten an Kadmium $40^1/_2$ Ctr. im Werthe von 24,196 Mark.

Zinn.

Arnulf Schertel[2]) theilt Beobachtungen mit über die graue Modifikation des Zinns. Einige alte (drei- bis vierhundert Jahre alte) Ringe und eine Medaille aus Zinn waren ganz brüchig geworden und hatten überhaupt dieselbe molekulare Veränderung erlitten, welche O. L. Erdmann[3]) an Orgelpfeifen und J. v. Fritzsche[4]) an Bancazinn beobachtet haben. Der Verf. bestimmte das specifische Gewicht und fand dasselbe 5,781—5,802; durch Erwärmen unter Wasser stieg es auf 7,280—7,304. Durch Cl. Winkler erhielt Er zur Vergleichung eine Quantität graues Zinn, welches noch von Fritzsche herrührte; er fand das specifische Gewicht 5,930 bei 12,5 °, 6,002 und 6,020 bei 19 °, nach dem Erwärmen unter Wasser 7,24—7,27. Der Uebergang der grauen in die weisse Modifikation erfolgte schon bei 35 ° resp. 50 °. Jene verhält sich gegen diese beim Eintauchen in verdünnte Kalilauge, Salzsäure und Schwefelsäure elektronegativ, in Salpetersäure elektropositiv. — Die Wiedergewinnung des Zinns von Weissblechabfällen führt W. D. Walbridge[5]) (D. R. P.)[6]) auf folgende Weise aus. In ein Bad von 3 Kilo Aetznatron, 1 Kilo salpetersaurem Natron und 7 Liter Wasser, oder 3 Kilo Aetzkali, 1 Kilo salpetersaurem Kali und 7 Liter Wasser, oder endlich 0,2 Kilo Aetzkali, 2 Kilo Kochsalz und 7 Liter Wasser taucht man die Blechabfälle als positiven Pol ein, während das eiserne Gefäss mit dem negativen Pole verbunden ist.

Blei.

Koch[7]) (in Tarnowitz) lieferte eine ausführliche Schilderung der Bleihütten im Osten der Vereinigten Staaten und bei San Francisco. Der bei Weitem grösste Theil des in Nevada,

---

1) Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1878 XXVI 6. Lief. p. 229.

2) Arnulf Schertel, Journ. f. prakt. Chemie (n. F.) 19 p. 322; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1468; Chem. Centralbl. 1879 p. 467.

3) Journ. f. prakt. Chemie (1851) LII p. 428; Dingl. Journ. 121 p. 433.

4) Jahresbericht 1869 p. 145.

5) W. D. Waldbridge, Dingl. Journ. 231 p. 284; Chem. Centralbl. 1879 p. 416.

6) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 86 (den elektrischen Strom zu dem gleichen Zwecke wendet auch S. Keith an, Jahresbericht 1878 p. 85).

7) Koch, Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen XXVII (vom Verf. eingesendet den 8. August 1879).

Utah und Colorado erzeugten Werkbleies wird nach den Bleiraffinirwerken im östlichen Theile der Union und bei San Francisco verkauft, welche sich zum Theil auch mit der Verschmelzung roher Erze beschäftigen, die ebenfalls aus den westlichen Erzdistrikten stammen. Die wichtigsten unter diesen Werken und zugleich die ältesten sind die *Smelting and Refining works* von Ed. Balbach zu Newark bei New-York, von denen eine Filiale in Omaha, Nebraska, gelegen ist. Ursprünglich war diese Hütte nur für die Verarbeitung von Werkblei bestimmt, und erst später trat die Verschmelzung roher Erze hinzu, ist aber auch jetzt noch von untergeordneter Bedeutung. Es sind hierzu zwei freistehende, etwa 3 Meter hohe Schachtöfen, deren Gestelle durch hohle, mit Wasser gekühlte Blechmäntel gebildet werden, vorhanden. Dieselben dienen gleichzeitig zum Verschmelzen bleiischer Rückstände, die möglichst mit Silberdürrerzen, falls solche da sind, gattirt werden. Das Werkblei wird, da es häufig sehr unrein ist, zunächst in einem Flammofen oxydirend eingeschmolzen und gereinigt, auch nöthigenfalls das Antimon als Abstrich entfernt. Das fallende reine Werkblei mit 0,3 bis 1 Proc. Silber wird behufs seiner Entsilberung nochmals in einem Flammofen, dessen geneigter Herd aus gusseisernen Platten besteht, eingeschmolzen, in zwei Kesseln abgestochen und mit Zink behandelt. Die Menge des letzteren wird so bemessen, dass man einen Zinkschaum erhält, welcher bei der nachfolgenden Destillation ein Reichblei von 8 bis 10 Proc. Silber ergiebt, und man erreicht dieses durch die ständige Repetition des beim zweiten und dritten Zinkzusatze erhaltenen Zinkschaumes. Der Zinkverbrauch ist, dem höheren Silbergehalt entsprechend, ein höherer, als auf den deutschen Hütten, und beträgt $1^1/_2$ bis 3 Proc. des eingesetzten Werkbleies. Besitzt der Zinkschaum die gewünschte Concentration, so wird er durch Besprengen der Oberfläche des Metallbades mit Wasser rasch abgekühlt und in Form eines zusammenhängenden Deckels abgehoben, welcher zum Aussaigern in den Flammofen zurückgelangt.

Der nun folgende Saigerprocess wird bei solch' niedriger Temperatur geführt, dass nur das Blei schmilzt, die beständigere Silber-Zink-Legirung aber nur weich wird. Die Luft muss hierbei möglichst abgeschlossen sein, um die Bildung von Oxyden zu verhindern. Das ausgeschmolzene Blei, welches nur geringen Silbergehalt zeigt, rinnt auf der geneigten Herdsohle herab und fliesst in den Entsilberungskessel zurück. Die letzten Reste desselben werden durch Wenden und Auspressen des Zinkschaumes auf den eisernen Herdplatten mit Hilfe des Ofengezähes entfernt. Der im Ofen schliesslich verbleibende Rückstand soll nur noch 4 bis 6 Proc. Blei enthalten und ist in der Hauptsache noch metallisch, was sehr wichtig für den raschen und guten Verlauf der jetzt folgenden Destillation ist.

Diese wird in einem Kippretortenofen, welcher von Balbach erfunden und von Faber du Faur mit einer patentirten Kippvorrichtung versehen ist, vorgenommen. 100 bis 150 Kilogrm. des

trockenen Zinkschaumes werden noch im glühenden Zustande nach zuvoriger Zerkleinerung auf einer eisernen Platte unter Zusatz von 2 bis 4 Kilogrm. Holzkohlenpulver in eine Graphitretorte, welche vorher rothglühend gefeuert war, eingesetzt und in ihr 8 bis 10 Stunden zur Weissglut erhitzt. Das übergehende Zink wird in einer Vorlage, welche gewöhnlich aus dem Bauche einer alten Retorte besteht, aufgefangen und von ihm etwa 40 Proc. der angewandten Menge als flüssiges Metall und 20 Proc. als metallischer Staub und Oxyd mit ganz unerheblichem Silbergehalte wieder gewonnen. Das zurückbleibende Reichblei, welches fast zinkfrei ist, wird durch Kippen des ganzen Ofens um seine Achsen in eine vorgefahrene Form entleert und später auf dem englischen Treibherde unter Nachsetzen abgetrieben. Es werden auf diese Weise 98 Proc. Silber ausgebracht. Sechs Kippretortenöfen umgeben eine gemeinschaftliche Esse, mit der sie durch Fuchsöffnungen communiciren. Die Retorten bestehen aus Graphit, feuerfestem Thone und Chamotte, sind 80 Centimeter hoch und haben 7 Centimeter Bodendicke. Sie kosten 14 bis 16 Dollars das Stück und halten jetzt 15 bis 30 Schmelzungen aus, eine Zahl, welche früher längst nicht erreicht wurde, als noch die Retorten in weissglühendem Zustande mit Zangen aus den festliegenden Oefen herausgehoben werden mussten. Der ganze Ofenraum wird mit Koks gefüllt, von dem man zu einer jeden Charge etwa 400 Kilogrm. gebraucht. Zur Ersparung von Brennmaterial, und um die direkte Berührung der Brennmatrialasche mit der weissglühenden Retorte zu vermeiden, eine Hauptursache für ihr baldiges Unbrauchbarwerden, sind andere Ofenconstruktionen in Vorschlag gebracht und theilweise auch in die Praxis eingeführt, bei denen die Feuerung von dem Tiegelraume im Ofen getrennt ist, oder Gasfeuerung von einem feststehenden Generator her benutzt wird. Auf den *Delaware-lead-works* der Mrs. Tatham zu Philadelphia hatte der Betriebsführer Brodie das Kippsystem verlassen und statt dessen sechs Retorten in geneigter Lage in einem Ofen neben einander gelegt und sie an der tiefsten Stelle, dem Halse gegenüber mit einem Stichloche versehen, durch welches nach geschehener Destillation das Reichblei abgestochen wurde. Die gleiche Construktion war in der Montgomery-Hütte bei Bloomfield, N.-Y., in Anwendung. Die geschilderte amerikanische Methode der Behandlung des reichen Zinkschaumes zeichnet sich nun vor dem Cordurie'schen Wasserdampfverfahren[1]), wie es u. A. in Lautenthal am Harz in Anwendung steht, dadurch aus, dass die Bildung reicher Oxyde gänzlich vermieden wird, durch deren Eintränkung stets das nach langen kostspieligen Operationen in ein kleines Quantum Zwischenprodukt concentrirte Silber theilweise wieder dilatirt wird. Auch das Verfahren in Friedrichshütte, wo bekanntlich die Destillation der reichen Oxyde in einem Zinkmuffelofen erfolgt, wird insofern übertroffen, als bei der amerikanischen Methode überhaupt keine Oxyde

1) Jahresbericht 1867 p. 91.

gebildet werden, also auch ihre Reduktion hinwegfällt. Dem Vernehmen nach ist die letztere auf der Mechernicher Hütte eingeführt, wo sie sehr befriedigt. Das entsilberte, zinkische Armblei wird in den Balbach'schen Werken im Flammofen zu Handelsblei raffinirt. Der hierbei fallende Abstrich dient in bekannter Weise zur Hartbleifabrikation. Alle kupferhaltigen Krätzen von der Bleientsilberung werden mit rohen kupferhaltigen und geschwefelten Erzen, Flussspath und Kalk im Hohofen durchgestochen, wobei neben Werkblei ein Kupferstein fällt, welcher durch Röst- und Flammofenprocesse zu Schwarzkupfer und silberhaltigen Kupfergranalien weiter verarbeitet wird. Diese beschäftigen eine kleine Schwefelsäure-Laugerei, welche nur insofern etwas Bemerkenswerthes bietet, als die Granalien vor ihrer Auflösung in verdünnter Schwefelsäure im Flammofen mit gutem Erfolge geröstet werden. Eine Charge beträgt 6 Ctr., wird alle 5 Minuten gewandt und ist in 12 Stunden fertig. Wöchentlich werden 3 Tonnen Vitriol producirt. Das gewonnene Silber ist güldisch und wird mit concentrirter Schwefelsäure in eisernen Kesseln geschieden. Die tägliche Kaufblei-Produktion beträgt 60 Tonnen, und es sind im Werke 60 Arbeiter beschäftigt. Die geschilderte Entsilberung und Raffination des Werkbleies auf der Newarker Hütte ist auf der grösseren Zahl der Bleiraffinirwerke des Landes unter dem Namen Balbach-Process[1]) adoptirt, und man kann hierin einen neuen Belag für die grosse Einförmigkeit in gewissen Zweigen der amerikanischen Technik finden. —

N. S. Keith[2]) führt das Entsilbern und Raffiniren von Werkblei mittelst Elektrolyse aus. Das Blei wird in Kesseln eingeschmolzen und am Boden derselben durch einen Ausfluss frei von Schaum und Schmutz in ein Gefäss abgezogen, aus welchem es in dünne Platten gegossen wird. Diese werden an Querträger durch Schrauben befestigt, eine jede mit einem Sacke überzogen und dann in Fällgefässe gebracht, welche aus Eisenblech oder Holz hergestellt und mit der Lösung eines Bleisalzes (Bleizucker oder Chlorblei) gefüllt sind. In jedem Gefässe hängt ausserdem noch eine Reihe dünner Bleche von einem Metalle, welches von der Lösung nicht angegriffen wird (Kupfer, Bronze, Blei etc.) und zwar ebenfalls an Querträgern. Die Bleiplatten sind mit dem positiven, die Kupferplatten mit dem negativen Pole einer Weston'schen dynamoelektrischen Maschine verbunden. Wird die Maschine in Gang gesetzt, so steigt zunächst die Temperatur, das Blei löst sich und schlägt sich an den Kupferplatten in krystallinischer Gestalt nieder. Sind jene nahezu aufgelöst, so werden sie durch neue

---

1) Jahresbericht 1874 p. 97.

2) N. S. Keith, Engin. and Min. Journ. XXVI p. 26, 201; Dingl. Journ. 229 p. 534; 230 p. 75, 328; Chem. Zeit. 1879 Nr. 22 p. 288; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1027; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 1 p. 3; 13 p. 112; Chem. Centralbl. 1878 p. 808; 79 p. 8. (Die Referate über Keith's Process in Dingl. Journ. 229 p. 534; 230 p. 75 und 328 rühren von Fr. Bode in Hannover her.)



ersetzt und die übrig bleibenden Stücke zum Schmelzen und Giessen zurückgegeben. Der Bleiniederschlag ist von geringer Cohäsion und wird zeitweilig aus den Fällkästen ausgeräumt und durch Pressen von der anhängenden Lösung befreit. Die hierdurch gewonnenen Kuchen, Barren oder sonstwie geformten Körper von reinem Blei sind hinreichend fest und vertragen Transport. Die von den Bleiplattenresten abgenommenen Säcke werden umgewendet und in Wasser gespült, um den feinen zurückgebliebenen Rückstand zu entfernen, worauf sie wiederholt zum Einsacken neuer Platten Verwendung finden. Die Reste der Platten werden, bevor sie zum Einschmelzen kommen, in Wasser abgebürstet. Der so gewonnene pulverige Niederschlag enthält alle Verunreinigungen und Nebenbestandtheile des Werkbleies, als Antimon, Arsen, Silber, Gold, Kupfer, Eisen, und ist entweder bei Luftzutritt in der Rothglut zu behandeln, um ausser Gold und Silber alle übrigen Metalle zu oxydiren und dann mit Borax zu schmelzen, oder unter Zusatz von Salpeter und Borax sogleich einzuschmelzen. Aus der Schlacke lässt sich Antimon vielleicht noch mit Vortheil abscheiden. Die Vortheile bei Anwendung des elektrischen Stromes sind: Vermeidung aller Bleiverluste durch Verdampfung, Oxydation etc.; Vermeidung aller Rückstände von Silber und Gold in dem verkäuflichen Blei; Gewinnung des Antimons, welches jedoch bei anderen Processen ebenfalls nicht verloren gegeben zu werden braucht; Einfachheit der Arbeit, vollkommene Controle über die Qualität der Produkte und Wohlfeilheit. Der Process wurde praktisch im kleinen Maassstabe und mit ermuthigenden Erfolgen versucht. Die theoretische Basis desselben ist unanfechtbar, wenn man von dem einen Punkte absieht, dass nämlich Zink im Werkblei zugegen ist. Das Zink ist noch elektropositiver als Blei, wird sich also mit demselben am negativen Pole zusammen absetzen. Nun ändert sich zwar das gegenseitige Verhalten mehrerer Metalle je nach den Lösungen, in welchen sie behandelt werden, und so können Silber, Antimon und selbst Kupfer, besonders in alkalischen Lösungen, sich elektropositiver zeigen als Blei. Soviel man jedoch weiss, wird das Verhältniss zwischen Zink und Blei niemals in ähnlicher Weise geändert. Zink und Kadmium sind ebenfalls noch zu nennen; doch kommen sie kaum im Werkblei vor. Nach Faraday ist für Salzsäure die elektrochemische Reihe: Antimon, Silber, Nickel, Wismuth, Kupfer, Eisen, Blei, Zinn, Kadmium, Zink. Es scheint, dass Keith ein essigsaures Bad einem salzsauren mehr aus Gründen der Leitung und des Angriffes vorzieht, als mit Rücksicht darauf, irgend einen Wechsel damit in der elektrochemischen Stellung der Metalle zu einander hervorzurufen. Er hat gefunden, dass mit einer geeigneten Stromstärke die elektrolytische Wirkung beim Blei aufgehalten werden kann, so dass sich an der Kathode keine etwa vorhandenen elektronegativeren Metalle mehr niederschlagen. Die Reinlichkeit und Einfachheit dieses Processes, das Fehlen von Nebenprodukten, die leichte Uebersichtlichkeit, endlich die Genauigkeit und Vollständigkeit der Entsilberung und

Raffination empfehlen ihn ganz besonders, und wenn nicht etwaige unvorhergesehene ökonomische oder technische Hindernisse noch auftauchen, so darf man annehmen, dass auf diesem Felde „die Metallurgie der Zukunft" in die Erscheinung getreten ist [1]). —

Im Laboratorium des k. k. General-Probiramtes in Wien wurden verschiedene Sorten Blei [2]) untersucht:

Muster von Weichblei der Gewerkschaft C. Struggl's Erben zu Raibl in Kärnten: *a* Rührblei, untersucht von L. Schneider; *b* Pressblei, untersucht von E. Priwoznik. Specifisches Gewicht bei 0° C. gegen Wasser von der grössten Dichte (5° C.) und zwar:

	a	*b*
im gegossenen Zustande	11,3628	11,3569
im gehämmerten und gewalzten Zustande	11,3670	11,3591
In 100 Theilen der Bleimuster wurden gefunden:		
Kupfer	0,0001	0,0010
Silber	0,00003	0,00008
Eisen	0,0070	0,0077
Antimon	0,0570	0,1434
Arsen	—	0,0192
Schwefel	0,0040	0,0013
Blei (aus dem Abgange)	99,93187	99,82732
	100,00000	100,00000

Chrom.

Moissan [3]) empfiehlt folgendes Verfahren der Darstellung von metallischem Chrom. Zunächst lässt man zur Bildung von Chromamalgam auf teigiges Natriumamalgam eine concentrirte wässerige Lösung von Chromchlorür einwirken, wobei unter Erwärmung zwar ein Theil des Natriumamalgams sich mit Wasser zu Quecksilber und Natronlauge zersetzt, die mit dem Chromchlorür Chlornatrium und Chromoxydul bildet; ein anderer Theil des Amalgams aber setzt sich direkt mit dem Chromchlorür um unter Bildung von Chromamalgam. Der Process wird beendet durch nachträgliches einstündiges Kochen der Flüssigkeit bei häufigem Umschütteln. Das resultirende Amalgam ist etwas weniger flüssig als Quecksilber und überdeckt sich an der Luft mit einer schwarzen Oxydschicht, unter ziemlich rasch fortschreitender Zersetzung, wenn die Luft feucht ist. Erhitzt man das Amalgam im Wasserstoffstrom auf 350°, so bleibt metallisches Chrom als schwarze amorphe, sehr wenig zusammenhängende Substanz zurück, die auf einem Platinblech zu dunkler Rothglühhitze gebracht, plötzlich sich entzündet und zu grünem Oxyd verbrennt. Das auf obige Weise

1) In seiner vortrefflichen Zusammenstellung der hydrometallurgischen Processe der Kupfergewinnung (Dingl. Journ. 230 p. 433) äussert sich Fr. Bode auch über Keith's Process.

2) Jahrbuch der k. k. Bergakademie zu Leoben 1879 XVII p. 188.

3) Moissan, Compt. rend. LXXXVIII p. 151; Monit. scientif. 1879 Nr. 447 p. 296; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1004 p. 84; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 92.

erhaltene Metall wird weder von kochender Schwefelsäure, noch auch von kochender Salpetersäure angegriffen, es löst sich dagegen, wenn auch nur langsam, unter Wasserstoffentwickelung in erwärmter Salzsäure [1]). —

Antimon.

C. A. Hering [2]) (in Freiberg i/S.) lieferte werthvolle Beiträge zur Metallurgie des Antimons, insofern er aus den *Saigerrückständen vom Schwefelantimon* Antimon darzustellen suchte. Die hüttenmännische Verarbeitung der Antimonerze bezweckt entweder die Darstellung von Schwefelantimon oder die von metallischem Antimon. Das rohe Schwefelantimon wird bekanntlich dadurch erhalten, dass man Grauspiessglanzerz einem Saigerprocess unterwirft. Zu diesem Processe nimmt man Erze, welche meist einen sehr bedeutenden Antheil des Gesteines enthalten, in welchem sie brechen, oder aber eingesprengt sind. Meistens bestehen die Bergarten aus Quarz oder Silicaten. Bei der grossen Unvollkommenheit aller Saigerprocesse ist es leicht erklärlich, dass auch hier der Rückhalt an auszubringendem Schwefelantimon in den Saigerrückständen ein bedeutender ist, ja er ist im besonderen Falle ganz auffällig hoch, weil die Temperatur bei dem Saigerprocesse ziemlich niedrig gehalten werden muss, um schönstrahliges *Antimonium crudum* darzustellen. Man kann also den Schluss ziehen: je schöner das Schwefelantimon, desto reicher an Antimon die Rückstände von dessen Darstellung. Untersucht man solche Saigerrückstände näher, so findet man, dass die Bergart mit Schwefelantimon gewissermaassen glasirt ist, d. h. äusserlich eine dünne Hülle von Schwefelantimon erhalten hat; aber auch beim Zerschlagen der Stücke findet man häufig das Innere zersetzt durch Trümmer von Schwefelantimon. Dieser Umstand ist selbstverständlich von jeher den Antimonhüttenleuten wol bekannt gewesen und hat zu vielen und verschiedenartigen Versuchen Anlass gegeben, dieses Antimon auf irgend eine Art zu gewinnen. So hat man z. B. in Ober-Ungarn die nasse, mechanische Aufbereitung dieser Rückstände versucht. Bis jetzt hat jedoch noch kein Versuch einen wirklichen Erfolg ergeben und der Vorschlag von Lampadius, die Saigerrückstände unter Zuschlag von Glaubersalz über dem Schacht-

1) Eine fast gleichlautende Vorschrift zur Darstellung von Chrom gaben 1863 Vincent und Giles (Jahresbericht 1863 p. 178), nur wurde Chromchlorid und nicht wie bei Moissan's Methode Chromchlorür angewendet. Frémy (Jahresbericht 1857 p. 36) erhielt Chrom durch Behandeln von wasserfreiem Chromchlorür mit Natriumdämpfen; Fr. Wöhler (Jahresbericht 1859 p. 133) aus violettem Chromchlorid und Zink; J. E. Loughlin (Jahresbericht 1869 p. 157) durch Erhitzen von Chromoxyd mit Cyankalium und E. Zettnow (Jahresbericht 1872 p. 213) durch eine Modifikation der von Wöhler angegebenen Methode. D. Red.

2) C. A. Hering, Dingl. Journ. 230 p. 253 (im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 2 p. 27).

ofen zu verhütten, scheint ganz unberücksichtigt geblieben zu sein. Verf. hatte nun im Jahre 1876 Gelegenheit, ebenfalls dahin zielende Versuche anzustellen und theilt die dabei erhaltenen Resultate im Folgenden mit. Zunächst hebt er hervor, dass man nicht jede Sorte Grauspiessglanzerze zur Crudum-Fabrikation verwendet und auch verwenden kann. Nach ihrer bergmännischen Gewinnung werden diese Erze sortirt in: 1) Stufferze, 2) Saigererze, 3) Schmelzerze und 4) Wascherze. Die Stufferze sind ausgesuchte reinere Erzstücke, mit einem Gehalt von über 90 Proc. Antimonsulfür. Sie unterliegen in der Regel keiner weiteren hüttenmännischen Verarbeitung, sondern sind direkt verkäuflich, da sie in feingemahlenem Zustande ohne weiteres eine verschiedenartige Verwendbarkeit haben, neuerlich besonders als Anstrichfarbe für Schiffe. Die Saigererze sind ebenfalls Stückerze, nur reicher an Bergart als vorige Sorte. Ihr Gehalt an Antimonsulfür schwankt zwischen 45 und 90 Proc. Diese Sorte gelangt ausschliesslich zur Fabrikation von Antimonium crudum. Die Schmelzerze von ungefähr denselben Gehalten wie die Saigererze werden zur Darstellung von Antimonmetall verwendet. Als Abfallprodukt bei der Handscheidung voriger Sorten können sie wegen der geringeren Gröbe nicht zum Saigerprocess und wegen des geringeren Gehaltes an Antimonsulfür nicht direkt wie die Stufferze verwendet werden. Die Wascherze (Pochgänge und Abfälle von der Handscheidung, sowie Grubenklein) sind geringhaltige Erze, welche einer Concentration durch mechanische Aufbereitung unterliegen. Diejenigen Produkte der Aufbereitung, welche über 90 Proc. Antimonsulfür enthalten, werden wie die Stufferze direkt verwerthet; hingegen gelangen die minderhaltigen Erze, wie die Schmelzerze, zur Darstellung von Antimonmetall. Ferner erwähnt der Verf., dass die Darstellung von Antimonmetall im Grossen bis jetzt wol nur entweder mittels der Röst-Reduktionsarbeit oder aber mittels der Niederschlagsarbeit erfolgt. Die Produkte der Schmelzung sind bei der Röst-Reduktionsarbeit: Schlacke und metallisches Antimon, dagegen bei Niederschlagsarbeit: Schlacke, Schwefeleisen und metallisches Antimon. Bei letzterer Arbeit giebt man, da Antimonmetall und Schwefeleisen sehr wenig Unterschied in ihren Volumgewichten zeigen, einen geringen Zuschlag von Glaubersalz, das durch Kohle zu Schwefelnatrium reducirt, sonach in Verbindung mit dem Schwefeleisen ein specifisch leichteres Produkt ergiebt, welches sich erfahrungsmässig scharf vom Antimonmetall absondert. Die Menge des erforderlichen Präcipitationseisens lässt sich theoretisch nicht genau berechnen, weil die Constitution der Schwefeleisen von sehr verschiedenen Umständen abhängt, namentlich auch von der Höhe der Temperatur im Schmelzraume. Das schwefelreichste Produkt, das Einfachschwefeleisen, wird in der Praxis wol niemals rein als solches erhalten, sondern man erhält stets Subsulfurete, die meist nahezu der Formel Fe_8S_7 entsprechen, und es würde sich die zuzuschlagende Eisenmenge sonach aus der Reaktionsgleichung $7Sb_2S_3 + 24Fe = 14Sb + 3Fe_8S_7$ berechnen. Trotzdem

aber würde es doch irrig sein, nach dieser Formel den Eisenzuschlag zu bemessen; denn, wenigstens bei einer Schmelzung im Tiegel, würde man weder Antimonmetall noch Schwefeleisen erhalten, sondern ein Produkt, welches aus Antimon, Eisen und Schwefel vereint besteht. Die Praxis hat gelehrt, dass man auf 100 Antimonsulfür nur 40 metallisches Eisen zuschlagen darf, und zwar letzteres in möglichst fein vertheiltem Zustande, um die Reaktion zu erleichtern und zu beschleunigen. Sehr vorsichtig ist zu operiren, wenn man es mit Blei, Kupfer oder Arsen enthaltenden Erzen zu thun hat. Bei solchen muss man den Eisenzuschlag noch mehr beschränken, und bei dem Raffiniren des Regulus kann man nur durch Zuschlag von Schwefelantimon jene Metalle aus dem Regulus entfernen. Des Verf.'s Versuche, die Saigerrückstände zu verwerthen, liessen nur die Niederschlagsarbeit als Erfolg versprechend erscheinen; schon die Natur dieser Saigerrückstände wies auf diesen Verarbeitungsmodus hin, und zwar in erster Linie ihre chemische Zusammensetzung. Die Analyse einer Durchschnittsprobe dieser Rückstände ergab folgendes Resultat:

Sb_2S_3	20,40
FeS	2,87
FeS_2	1,23
SiO_2	59,84
Al_2O_3	4,65
CaO	5,22
CO_2	4,10
Alkalien, kohlige Theile und Verlust	1,69
	100,00

Die 20,40 Proc. Antimonsulfür entsprechen 14,64 Proc. metallischem Antimon, welches, wenn für 100 Kilo ein Grundpreis von 180 Mark angenommen wird, den Metallwerth jener Saigerrückstände für 100 Kilo zu 26,352 Mark stellt. Der Werth dieser Saigerrückstände und die grosse Wahrscheinlichkeit der rationellen Antimongewinnung veranlassten die Versuche, wie sie im Grossen ausgeführt worden sind. Der erste Versuch wurde mit einer Tiegelschmelzung im Windofen angestellt. Die Zusammensetzung der Beschickung machte man ziemlich analog der, wie man dieselbe bei der Verhüttung im Grossen projektirt hatte, und zwar wurden gemischt:

Saigerrückstände	5 Kilo
Puddelschlacke	3 „
Soda	2 „
Holzkohlenpulver	0,25 „

es wurden erhalten 0,56 Kilo Antimonmetall und 1,66 Kilo schwefelnatriumhaltiges Schwefeleisen. Das erhaltene Antimonmetall war sehr rein und trennte sich vollständig vom Schwefelmetall. Der erhebliche Antimonverlust von 23,55 Proc. liess sich bei derartiger Schmelzung sehr wol erklären; während bei der Verarbeitung im Grossen der Metallverlust keineswegs in solcher Höhe stattfinden kann, wenn man die Einrichtungen danach trifft.

Die Schachtofen-Schmelzung war bei des Verf.'s Versuchen eine ganz regelrechte, die Schmelzzone hielt sich in normaler Lage, die Gicht blieb vollständig kühl, der Gichtrauch war dünn, schwärzlich gefärbt, wurde aber sofort leuchtend roth, sobald die Gicht nur etwas über 0,5 Meter tief gesunken war, wobei man dann die Verflüchtigung von Antimonsulfür und Antimonoxyd bemerken konnte, ein Zeichen, dass der Ofen noch etwas zu niedrig war. Obgleich eine ganz ähnliche Beschickung im Tiegel das erwünschte Resultat ergeben hatte, erhielt man hingegen bei dem Schachtofen keinen Regulus. Ganz ähnlich wie bei den ersten Schmelzversuchen fiel ein Produkt, welches dem Aeusseren nach einem recht schlechten grauen Roheisen ähnlich sah und, wie die Analyse ergab, aus Antimon, Eisen und Schwefel bestand, was bewies, dass trotz des bei weitem rascheren Schmelzganges als bei den früheren Versuchen immerhin noch die Eisenreduktion zu bedeutend war. An der Zusammensetzung der Beschickung (siehe die im Original beigefügten Details und Tabellen) konnte man nichts ändern; denn an Verminderung der Puddelschlacke und Vermehrung des Kalkstein-Zuschlages konnte nicht gedacht werden, da sonst die Schlackenbildung eine zu schwierige geworden wäre, man also das Gegentheil seiner Absicht erreicht haben würde. Es musste also versucht werden, ob sich der Schmelzgang von selbst nach besserer Durchwärmung des Ofens und höchster Anspannung der Gebläsekraft steigern werde. Während bei den früheren Versuchen die Produkte im besten Falle 31,44 Proc. Antimon enthielten, so enthielt das erste Abstichsprodukt bereits über 40 Proc. Antimon; die später fallenden Produkte stiegen mehr und mehr im Antimongehalt, so dass der letzte Abstich nach 3tägiger Arbeit bereits über 60 Proc. Antimon enthielt und auch eine Kleinigkeit sich abtrennenden Regulus ergab. Leider erlaubten die Verhältnisse des Werkes nicht, die Versuche weiter zu führen; man musste also dieselben gerade in dem Augenblicke unterbrechen, als man dem Erfolge sehr nahe stand. Verf. analysirte zwei Produkte (von Schmelzversuchen, die nicht von dem Verf. geleitet waren, herrührend), und zwar war das Produkt A gefallen bei sehr schlechtem Schmelzgange und B bei etwas flotterem Schmelzgang. Es enthielt:

	A	B
Eisen	64,31	60,24
Antimon	27,99	31,44
Schwefel	6,61	8,03
	98,91	99,71

Die bei seinen Schmelzversuchen gefallenen Produkte untersuchte der Verf. nur auf den Gehalt an Antimon; doch wurden durch Vermittelung des Bergrathes Cl. Winkler zu Freiberg von den Bergakademikern v. Schulmann (C) und Dürichen (D) zwei Produkte mit folgendem Resultate analysirt:

	C	D
Eisen	45,12	45,88
Antimon	46,76	46,13
Schwefel	8,81	9,03
	100,69	101,04

Hiernach entspräche die Substanz nahezu den Formeln $Fe_{26}Sb_{12}S_9 = 4Fe_2Sb_3 + 9Fe_2S$. Die Art und Weise der Verarbeitung geschah versuchsweise durch Umschmelzen mit rohem Grauspiessglanzerz und Glaubersalz, wobei man sehr schönen Regulus erhielt, der durch einmaliges Raffiniren auf den Stern gebracht wurde.

Wenn nun auch die Versuche nicht zum Abschluss gelangten, so ergaben sich doch daraus folgende Schlüsse: 1) Es ist kaum mehr zu bezweifeln, dass sich das Antimon aus den Saigerrückständen rationell gewinnen lässt. 2) Mit grösster Wahrscheinlichkeit lassen sich die Saigerrückstände durch ein Präcipitationsschmelzen über dem Rundofen direkt auf metallisches Antimon verhütten. Bei weitem sicherer steht der Erfolg dann in Aussicht, wenn man durch Zuschlag antimonreicherer Produkte — seien diese oxydischer oder geschwefelter Natur — die Schmelzbeschickung metallreicher machen kann. Hierfür spricht genügend die Thatsache, dass die Produkte der Schmelzung desto reicher an Antimon fielen, je rascher der Schmelzgang war. Auf Grund dieser Versuche glaubt Verf. für die Gewinnung des Antimons aus den Saigerrückständen in praktisch rationeller Weise zunächst die *Schachtofen-Schmelzung* empfehlen zu dürfen. Es diene hierfür ausschliesslich ein Rundofen mit mindestens drei Gebläseformen, welche in dem Umfang gleichmässig vertheilt den Gebläsewind nach der Achse führen. Bei den Minimaldimensionen von 1 Meter Gestellweite und 6 Meter aktiver Höhe muss die lichte Weite der Formöffnung danach bemessen werden, dass in der Minute 15 Cubikmeter Wind von 20 Centim. Wasserdruck eingeblasen werden kann. Diese Verhältnisse gestatten, mit 14 Proc. Koksaufwand in 24 Stunden mindestens 7 Tonnen Saigerrückstände von obiger Beschaffenheit nebst den entsprechenden Zuschlägen rationell zu verschmelzen. Der Ofen ist mit einer Condensationskammer in Verbindung zu bringen, da eine Verflüchtigung von Antimonsulfür und Antimonoxyd stets mehr oder weniger stattfinden wird. Die Produkte der Schmelzung werden sein: Schlacke, welche verwerthbar ist, Schwefeleisen, welches ebenfalls abgesetzt wird, unter Umständen aber an Schwefelsäurefabriken verkauft werden kann, und endlich Rohregulus. Dieser im Schachtofen producirte Rohregulus wird stets Eisen und Schwefel enthalten, weshalb er einer Raffination unterliegen muss. Die Art der Ausführung der Raffination richtet sich nach dem Gehalte an Unreinheiten des Regulus und zwar, wenn die Probe ergiebt, dass die Unreinheiten 2 Proc. übersteigen, wird man stets am rationellsten die Raffination in grösseren Posten in einem Flammofen als eine vorläufige bewerkstelligen. Hierbei wird man je nach der Art der Unreinheiten rohes oder geröstetes Grauspiessglanzerz, sowie

Glaubersalz oder Rohsoda als Reinigungsmittel zuschlagen. Die hiervon fallenden antimonreichen Schlacken gehen zur Schachtofenarbeit zurück und ersetzen den Zuschlag an Gyps oder Glaubersalz. Der gereinigte Antimonregulus wird nun in bekannter Weise noch auf den Stern gefeint. Von anderen Verarbeitungsmethoden der Saigerrückstände könnte nach der Meinung des Verf.'s noch unter gewissen Verhältnissen wenigstens in Frage kommen die *Flammofen-Arbeit.* Der Flammofen würde mit Gasfeuerung und grossen Condensationsanlagen zu versehen sein. Die Arbeit könnte entweder nur als Verflüchtigungsarbeit betrieben werden, zu welchem Zwecke die Saigerrückstände in kleineren Portionen eingetragen ohne jedwede Zuschläge einer starken Hitze ausgesetzt werden müssten, das Schwefelantimon würde sich sehr leicht verflüchtigen, zu Oxyd verbrennen und als solches in den Condensationskammern gewonnen werden, oder aber die Arbeit könnte als Schmelzarbeit betrieben werden. In diesem Falle würde man die Saigerrückstände mit Puddelschlacke und Kalkstein in etwas geringeren Mengen als bei der Schachtofenarbeit beschicken und die Charge nach dem Eintragen in den Flammofen, der hier einen tieferen Herd erhalten müsste, mit einem Gemenge von Glaubersalz und Kohle überdecken und sonach einschmelzen. Das Glaubersalz wird die Charge bald mit einer die Verflüchtigung des Schwefelantimons ziemlich verhindernden Kruste überziehen und die Schlackenbildung sehr beschleunigen. Das Schwefelantimon zerlegt sich durch das Eisen sehr leicht, und es sammelt sich das metallische Antimon im Herdtiefsten an, wo es, an sich sehr wenig flüchtig, vor dem Verbrennen aus Mangel an Luft geschützt ist. Nachdem alles in Fluss gerathen ist, wird abgestochen und man erhält einen Rohregulus, der direkt auf den Stern verarbeitet werden kann. Diese Arbeit kann in der That mit Vortheil betrieben werden; denn Verf. sah auf diese Weise Antimonerze, welche etwa 40 Proc. Schwefelantimon enthielten, verarbeiten, wobei man einen Verlust von etwa 20 Proc. des vorgelaufenen Schwefelantimons hatte; hier allerdings war diese Verarbeitung nicht Gewinn bringend, und zwar deshalb nicht, weil der Flammofen ohne Condensationskammer und sonst aber auch in allen Theilen höchst fehlerhaft construirt war. Schliesslich bespricht der Verf. noch die Verwerthung der Saigerrückstände, die Extraktion mittelst Salzsäure. Antimonsulfür löst sich bekanntlich leicht in dieser Säure; demnach dürfte die Extraktion sehr rasch von statten gehen und ein Verlust an Antimon durch Rückhalt im Material nur sehr gering sein. Die Fällung des Antimons aus der Lösung lässt verschiedene Wege praktisch einschlagen, zunächst a) durch Verdünnen der Lauge mit Wasser. Das Produkt ist als Oxychlorür direkt verkäuflich, sonst aber leicht auf Metall zu verarbeiten. Ferner b) Präcipitation durch Metalle, wie Eisen, Zink u. dgl. Hierbei dürfte bei arsenhaltigen Substanzen auf die Bildung von Arsenwasserstoff aufmerksam zu machen sein, weshalb mit grosser Vorsicht zu arbeiten ist. Auch c) elektrolytische Fällung. Wegen des hohen Atomgewichtes

des Antimons dürfte hier selbst der Induktionsstrom Vortheile gewähren. Endlich d) Fällung durch Schwefelwasserstoff. Da bei der Lösung des Schwefelantimons die Entwicklung von Schwefelwasserstoff an sich sehr lästig ist, so könnte man diese Lösung in geschlossenen Gefässen vornehmen und den entwickelten Schwefelwasserstoff wiederum zur Fällung des Antimons aus der Lauge benutzen, wobei ähnliche Apparate anzuwenden sein würden, wie bei der Desarsenicirung der Schwefelsäure. Das hierbei erzeugte Schwefelantimon dürfte direkt verkäuflich sein und u. A. bei der Gummiwaarenfabrikation vortheilhafte Verwendung finden. —

Arsen.

Ein (im vorigen Jahresberichte [1]) bereits kurz erwähntes) Verfahren zur Herstellung von rothem und gelbem Arsen aus Arsenmehl und Läutern des aus Mehl und Kies erhaltenen rohen, rothen oder gelben Arsenikglases unter Benutzung der dabei auftretenden schwefligen Säure und gleichzeitiger Vermeidung von schädlichen Einflüssen auf die Arbeiter und die Umgebung der Fabriken liess sich G. Plesch [2]) patentiren. Der dabei benutzte Apparat besteht aus einer in einen Ofen horizontal einzulegenden Retorte von Gusseisen mit Vorlagen von Eisenblech, bezüglich mit Anhang, ferner mit einem Stutzen, von dem aus eine Rohrleitung abgeht, welche die entstehende schweflige Säure in Woulff'sche Flaschen, oder, wenn schweflige Salze erzielt werden sollen, in Kammern zur Absorption durch das entsprechende Alkali leitet und zuletzt zur Beseitigung von etwa noch vorhandenen Spuren Säure in einen Condensationsthurm, oder, soll das Hauptprodukt Schwefelsäure sein, von dem Beginn der Rohrleitung an direkt in die betreffenden Kammern führt. Die Retorte wird mit einem Gemisch von Schwefel und Arsenikmehl beschickt, die Vorlage angedichtet und die Verbindung mit der Rohrleitung hergestellt. Es sind nun die Retorten schnell zum Glühen zu bringen und so zu erhalten, so lange Schwefelarsenik übergeht. Darauf erfolgt Abkühlung, Abschliessen der Rohrleitung, Entleerung der Vorlagen und der Retorte, letztere nur von den zurückgebliebenen Unreinigkeiten, und dann von neuem Beschickung. —

Nach dem Handels-Bericht von Gehe und Co. (in Dresden) betrug die Produktion an Arsenikalien im Deutschen Reiche

1872	17,245 Ctr.	1875	19,332 Ctr.
1873	16,171 „	1876	17,154 „
1874	17,817 „	1877	16,853 „

Die deutsche Produktion ist mithin nahezu stationär.

---

1) Jahresbericht 1878 p. 280.

2) G. Plesch, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 2036; Chem. Industrie 1878 Nr. 12 p. 400; Chem. Zeit. 1879 Nr. 8 p. 87; Dingl. Journ. 232 p. 285.

Platin und Platinmetalle.

George Matthey[1]) (in London) beschreibt in ausführlicher Weise die Darstellung von reinem Platin aus dem käuflichen Platin. Letzteres wird mit der 6fachen Menge Blei zusammengeschmolzen, die Legirung mit Salpetersäure behandelt, wobei das Platin verunreinigt mit Blei, Iridium und anderen Platinmetallen zurückbleibt. Der Rückstand wird mit Königswasser übergossen und damit erwärmt; aus dem von dem ungelösten Iridium abgegossenen Platinchlorid wird das Blei durch Schwefelsäure gefällt und dann das Platin in bekannter Art als Platinsalmiak ausgeschieden, aus welchem durch Erhitzen das Platin als Schwamm isolirt wird. Das so erhaltene Platin ist absolut rein und hat das Vol.-Gewicht von 21,46. — Der Verf. verbreitet sich ferner über die Reindarstellung des Iridiums und des Platin-Iridiums. Von letzterer Legirung[2]) wurde auf Bestellung von H. Deville eine Sorte dargestellt, die streckbar und hämmerbar war, das Vol.-Gewicht von 21,614 hatte (das vom Verf. dargestellte reine Iridium hatte ein Vol.-Gewicht von 22,38) und bei der Analyse folgende Zusammensetzung ergab:

Platin	80,660
Iridium	19,078
Rhodium	0,122
Ruthenium	0,046
Eisen	0,098
	100,004

Letztere Legirung sei zu Urmetermaassen etc. die allergeeignetste.

Nach den Analysen von H. Deville und E. Mascart[3]) hat die zur Herstellung der internationalen Maasse verwendete Platin-Iridium-Legirung (die auch in J. Matthey's oben erwähnter Abhandlung beschrieben ist) folgende Zusammensetzung:

	I	II
Platin	89,40	89,42
Iridium	10,16	10,22
Rhodium	0,18	0,16
Ruthenium	0,10	0,10
Eisen	0,06	0,06
	99,90	99,96

Daraus ergiebt sich:

	Verhältniss	Spec. Gew. bei 0°	Volum
Platiniridium (10:100)	99,33	21,575	4,603
Iridiumüberschuss	0,23	22,380	0,010
Rhodium	0,18	12,000	0,015
Ruthenium	0,10	12,261	0,008
Eisen	0,06	7,700	0,008
	99,90		4,644

1) George Matthey, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1013 p. 175.
2) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 181; 1877 p. 116.
3) H. Deville und E. Mascart, Compt. rend. LXXXVIII p. 210; Dingl. Journ. 232 p. 547.

Das specifische Gewicht bei 0° berechnet sich somit nach der ersten Analyse zu 21,510, nach der zweiten zu 21,515, gefunden wurden 21,508 und 21,516. (Zur Herstellung des Normalgewichtes wurde auch das *specifische Gewicht des Quecksilbers* von 0°, verglichen mit Wasser von 4°, zu 13,5962 bestimmt; Regnault fand früher 13,5959, so dass 13,6 angenommen werden kann.) — Nelson W. Perry[1]) ersann eine verbesserte Methode der Platinprobe (d. h. der Bestimmung des Platins in Platinlegirungen). — O. Luthby[2]) (in Philadelphia) constatirt das Vorkommen von Platinlagern in den Vereinigten Staaten. — A. Girard[3]) giebt eine vorläufige Mittheilung über Beobachtungen, die er schon vor mehreren Jahren gemacht hat, und welche ihn zur Annahme eines neuen Metalles aus der Platingruppe führen, welches er Uralium nennt. —

Quecksilber.

M. G. Rolland[4]) bespricht das Vorkommen und die Metallurgie des Quecksilbers in Californien in eingehendster Weise (siehe *Metallurgische Literatur*). v. Patera[5]) studirte die chemischen Vorgänge bei der Quecksilbergewinnung durch Röstung von Zinnober. Beim Rösten erzeugen sich Quecksilberdämpfe, Wasserdämpfe, schweflige Säure und Schwefelsäure, welche letztere Quecksilbersulfate erzeugt, welche die Quecksilberkügelchen einhüllen, sowie auch durch aus organischen Stoffen gebildetes Ammoniak Quecksilberdoppelsalze entstehen. Dazu kommen noch theerartige Destillationsprodukte (Stuppfett), Rauch und Erztheilchen, welche ebenfalls die Quecksilbertheilchen umhüllen und zur Stuppbildung Veranlassung geben. Chlorquecksilber kann durch den Chlorgehalt der Asche, sowie auch von einem Chlorquecksilbergehalt der Erze herrühren und im Stupp 2 bis 4 Proc. betragen. Der Stuppbildung lässt sich entgegenwirken durch Trocknen der Erze, vollkommenen Luftzutritt beim Rösten und Zuschlag von Kalk zur Absorption der schwefligen und Schwefelsäure. Die Thatsache, dass Quecksilber, statt dem Luftzuge nach dem Schornstein zu folgen, von innen nach aussen in die Ritzen des Mauerwerks geht, dürfte vielleicht darin seinen Grund haben, dass die sauren quecksilberhaltigen Wässer sich in's Gemäuer ziehen, von dem Kalk des Cementes Quecksilberoxyd daraus ausgeschieden und dieses durch schweflige Säure reducirt wird. —

---

1) W. Perry, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1005 p. 89.
2) Handelsblatt der Chemiker-Zeit. 1879 Nr. 38 p. 559.
3) A. Girard, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXII p. 3; Monit. scientif. 1879 Nr. 451 p. 795; 452 p. 911.
4) M. G. Rolland, Bullet. de la soc. d'encouragement 1878 Septbr. p. 487—514; im Auszuge Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 27 p. 238.
5) v. Patera, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1878 Nr. 19; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 19 p. 164.

J. W. Brühl[1]) beschreibt ein Verfahren zur Reinigung des Quecksilbers. Er bewirkt die Reinigung durch Chromsäuremischung aus 1 Liter Wasser, 5 Gramm Kaliumdicarbonat und einigen Cubikcentim. Schwefelsäure, womit er ein gleiches Volum Quecksilber tüchtig schüttelt. Das Metall zerfällt dabei in kleine Kügelchen, während ein sehr kleiner Theil desselben sich vorübergehend in rothes Chromat verwandelt. Man schüttelt so lange, bis dieses rothe Pulver verschwunden ist und die wässerige Lösung schön grün erscheint. Durch Waschen mit Wasser beseitigt man das feine graue Pulver, welches aus Metalloxyden besteht. Zu gleichem Zweck wendet L. Meyer[2]) eine mässig verdünnte Lösung von käuflichem krystallisirten Eisenchlorid an. Er construirte hierzu einen besonderen Apparat. Das zu reinigende Quecksilber fliesst aus dem Gefässe *A* durch eine enge Röhre in sehr feinem Strahle in das 1 bis $1^1/_2$ Meter lange, 3 Centim. weite, mit Eisenchloridlösung gefüllte Rohr *B*, dessen unterhalb schräg abgeschnittenes offenes Ende in dem weiteren Cylinder *C* durch Quecksilber abgesperrt ist. Dieser hat ein seitliches Abflussrohr. Ist das Quecksilber sehr unrein, so dass es die feine Ausflussröhre von *A* verstopfen würde, so filtrirt man es zuerst durch ein in dem Trichter *E* liegendes Papierfilter. Brühl[3]) bemerkt hierzu, dass der Meyer'sche Apparat sich nicht zur Beschickung mit Chromsäuremischung eigne, weil der Verlust an Quecksilber beim Durchfliessen der Lösung viel grösser ist als beim Schütteln. Meyer's Verfahren sei gut für weniger, des Verf.'s für mehr verunreinigtes Quecksilber. Pfaundler[4]) construirte einen Apparat zum Filtriren des Quecksilbers. Das Reinigen des Quecksilbers von Staub etc. ist bekanntlich eine sehr oft wiederkehrende und dabei mühsame Arbeit, gewöhnlich geschieht es durch Filtrirpapier, was aber mancherlei Unbequemlichkeiten mit sich bringt. Die Einrichtung des Apparates ist folgende: An das obere Ende einer dünnen eisernen Röhre ist ein trichterförmiges Glas gekittet, unten befindet sich ein cylindrischer Fortsatz mit Gewinde versehen, eine Ueberwurfsschraube bildet den Abschluss; einige Scheibchen aus sämisch gegerbtem Leder sind zwischen Fortsatz und Schraube so eingeklemmt, dass das Quecksilber wol durch die Poren desselben, nicht aber an den Rändern vorbeidringen kann. Um eine möglicher Weise eintretende Oxydation des Quecksilbers während des Durchfliessens zu verhindern, erscheint es räthlich, den Apparat so tief zu senken, dass er beinahe den Boden des Aufnahmegefässes berührt. Der Preis eines Gestelles mit

---

1) J. W. Brühl, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 204; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 23 p. 208; Chem. Industrie 1878 Nr. 2 p. 46; Chem. Centralbl. 1879 p. 243.

2) L. Meyer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 437; Chem. Zeit. 1879 Nr. 15 p. 185; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 85; Chem. Centralbl. 1879 p. 474.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 576; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 196; Chem. Centralbl. 1879 p. 474.

4) Pfaundler, Dingl. Journ. 233 p. 42; Chem. Centralbl. 1879 p. 474.

einer solchen Vorrichtung beträgt 8 fl. 50 kr., mit zwei Röhren 14 fl. 50 kr., eine Röhre ohne Gestell 6 fl. ö. W. Eine Anzahl Lederscheibchen werden beigegeben. Die Verpackung wird eigens, jedoch möglichst billig berechnet. Diese Apparate sind vorräthig oder werden in kürzester Frist angefertigt von F. Miller, Universitätsmechaniker in Innsbruck. —

Moissan[1]) beschrieb die Bildung von Chromamalgam (siehe „Chrom"). Berthelot[2]) führte eine umfassende Untersuchung aus über die Amalgame der Alkalimetalle (Kalium und Natrium).

Metallurgische Literatur.

1) Grundriss der allgemeinen Hüttenkunde von Bruno Kerl. *Zweite* stark vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 322 Holzschnitten. Leipzig, Verlag von Arthur Felix 1879.

Diese zweite Auflage ist durch die Resultate der Arbeiten, welche seit dem Erscheinen der ersten Auflage dem Verf. aus der hüttenmännischen Theorie und Praxis bekannt geworden, ohne wesentliche Aenderung in der Anordnung des Stoffes vervollständigt und die Anzahl der Holzschnitte von 163 auf 322 vermehrt worden. In fünf Abschuitten werden behandelt: die Eigenschaften der Metalle und ihrer hüttenmännisch wichtigen Verbindungen, die Hüttenprocesse, die Hüttenmaterialien, die Hüttenapparate und die Hüttenprodukte, bei welch' letzteren der Theorie der Schlackenbildung und der technischen Verwendung der Schlacken besondere Rechnung getragen ist. Die schönere Ausstattung des rühmlichst bekannten Werkes im Vergleich zur früheren dürfte noch rühmend hervorzuheben sein.

2) Die Verarbeitung der Metalle auf mechanischem Wege. Lehrbuch der mechanisch-metallurgischen Technologie von A. Ledebur, Prof. an der Königl. Bergakademie zu Freiberg in Sachsen. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten. Vierte Lieferung. Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn 1879.

Die vorliegende Lieferung dieses ganz ausgezeichneten und im Jahresbericht (1877 p. 222, 1878 p. 287) wiederholt besprochenen Werkes enthält den Schluss des Abschnittes von den Trennungsarbeiten und den Anfang von den Biegungs- und Dehnungsarbeiten. Die hoffentlich demnächst erscheinende Schlusslieferung soll eine Besprechung der Arbeiten für die äussere Verschönerung und Erhaltung der Metallwaaren (Emailliren etc.) und einer Schilderung einiger wichtiger Specialzweige metallurgischer Gewerbsthätigkeit (Fabrikation der Münzen, Röhren, Nadeln, Schreibfedern u. a.) gewidmet sein.

3) Der Kupferbergbau am Oberen See in Nord-Amerika von Chr. Mosler, Königl. Salinendirektor in Schönebeck. IIa. Mit 4 Tafeln und 14 in den Text gedruckten Holz-

---

1) Moissan, Compt. rend. LXXXVIII p. 152; Monit. scientif. 1879 Nr. 447 p. 296; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1004 p. 84; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 92.

2) Berthelot, Compt. rend. LXXXVIII p. 1108, 1335; Chem. Centralbl. 1879 p. 513 und 514.

schnitten. Berlin 1879. Ernst und Korn (Gropius'sche Buch- und Kunsthandlung).

Die vorliegende Arbeit (ein Abdruck aus der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in Preussen) schliesst sich an des Verf.'s frühere Veröffentlichungen über denselben Gegenstand (vergl. Jahresbericht 1878 p. 287) an.

4) Einige wissenschaftlich-technische Fragen der Gegenwart. Von C. William Siemens. Mit 4 lithographirten Tafeln. Berlin 1879. Jul. Springer.

In dieser Arbeit beschäftigt sich der Verf. u. a. auch mit der Fabrikation des Stahls und seine Verwerthung für militärische Zwecke.

5) Die Oefen für metallurgische Processe. Von A. Ledebur (Prof. an der königl. Bergakademie zu Freiberg i. S.). Freiberg 1878. Craz und Gerlach.

Bergrath Ledebur, welcher sich schon seit längerer Zeit speciell mit Untersuchungen über die Construktion der Oefen für metallurgische Zwecke beschäftigt hat, erläutert in der vorliegenden, wesentlich für Praktiker bestimmten Schrift die Grundregeln, nach denen diese Oefen auszubilden sind, damit sie ihren Zweck vollständig und mit dem möglichst geringen Aufwande von Brennstoff und menschlicher Arbeit erfüllen. Der Inhalt ist folgender: Verbrennungserscheinungen und Wärmeübertragung, Wärmeverluste, Mittel zur Zugerzeugung, Wirkungsgrad, Form und Eintheilung, Einbau der Oefen, Erfahrungsresultate und Beispiele (Eisenhohofen, Kupolofen, Schweissofen, Glühofen, Herdflammofen zum Schmelzen). Die Schrift ist durchaus nicht umfänglich (circa $6^1/_2$ Bogen), es sind aber darin in klarer Darstellung reiche Erfahrungen niedergelegt, die für Fachkreise von hervorragendstem Interesse sind.

6) Die Probirkunde. Anleitung zur Vornahme docimatischer Untersuchungen der Berg- und Hüttenprodukte, von Carl A. M. Balling (ord. Prof. der Probir- und Hüttenkunde an der k. k. Bergakademie in Pribram). Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig, Druck und Verlag von Fr. Vieweg und Sohn. 1879.

In der vorliegenden Schrift werden die üblichen Probirmethoden auf trocknem und nassem Wege beschrieben, und namentlich die letzteren, welche sich im Berg- und Hüttenwesen immer mehr einbürgern, besonders berücksichtigt. Ausserdem sind noch einzelne Kapitel aus der analytischen Chemie (Untersuchung der im Grossen dargestellten Metalle auf ihre Verunreinigungen, die Elementaranalyse organischer Körper, Gasanalyse etc.) hinzugezogen. Die Schrift ist für jeden, der sich mit berg- und hüttenmännischen Untersuchungen zu befassen hat, unentbehrlich.

7) Fr. Kupelwieser (Prof. der Hüttenkunde an der k. k. Bergakademie in Leoben), Das Hüttenwesen mit besonderer Berücksichtigung des Eisenhüttenwesens. Wien 1879. Faesy und Frick.

Ein Bericht über die Pariser Weltausstellung von 1878, welcher ein vollständiges Bild gewährt über die Fortschritte in der Metallgewinnung, namentlich der Eisenindustrie, seit der Wiener Ausstellung von 1873 und der Centennial-Ausstellung in Philadelphia von 1876.

8) Duteil, P., la métallurgie du fer à l'exposition universelle de 1878. Paris 1879. Guillaumin et Co.

9) Gillot et Lockert, Manual du fondeur; traitant de la fonte de fer, du fer malléable, de l'acier fondu, du cuivre et de ses alliages, ainsi que l'application de ce divers métaux à la fonderie. Paris 1879. Roret.

10) Rolland, M. G., La métallurgie du mercure en Californie. Paris 1878. Tremblay, Gendre et sucesseur.

11) Rolland, les gisements de mercure de Californie. Paris 1878. Dunod.

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

Schwefel.

(Natürlicher und regenerirter Schwefel.)

G. Th. Gerlach's Verfahren der Schwefelgewinnung und Verarbeitung der Gasreinigungsmasse[1]) ist nun nach der Patentbeschreibung[2]) folgendes: Der Schwefel destillirt ausserordentlich leicht im überhitzten Wasserdampf, und würde sich dadurch gut aus seinen Erzen gewinnen lassen. Aus den unbrauchbar gewordenen Reinigungsmassen der Gasanstalten hat man versucht, den Schwefel mittelst Schwefelkohlenstoff auszuziehen, er war aber zu sehr mit Theerbestandtheilen verunreinigt. Mit überhitztem Wasserdampf erhält man daraus einen rein hellgelben Schwefel. Es ist aber zu empfehlen, die Massen zu schlämmen, wodurch man einen Schliech mit 70 Proc. Schwefel erhalten kann, welchen man dann der Destillation mit überhitztem (nicht „gespanntem") Wasserdampf unterwirft. Der Patentinhaber empfiehlt das Verfahren insbesondere für diejenigen völlig unbrauchbar gewordenen Gasreinigungsmassen, denen man zur Wiederbelebung Eisenfeile und zur Lockerung Sägespäne zugesetzt hatte und welche sich für die Abröstung zur Schwefelsäurefabrikation weniger eignen (die damit dargestellte Schwefelsäure wird auch durch die Verbrennungsprodukte der Sägespäne stets braun gefärbt). Der beim Schlemmprocess resultirende allerdings noch wenig Schwefel enthaltende Raseneisenstein kann von neuem zur Gasreinigung dienen. Der Apparat hat folgende Einrichtung[3]): Die zu entschwefelnde Masse wird in eine gusseiserne Retorte gebracht, welche vorn mit einem Verschluss versehen ist nach Art der Gasretorten. Diese gusseiserne Retorte kann auch einen flachen Boden haben, und die zu entschwefelnde Masse kann

1) Jahresbericht 1878 p. 291.
2) Gerlach, Dingl. Journ. 230 p. 61; Chem. Industrie 1878 Nr. 12 p. 401; Industrie-Blätter 1879 Nr. 3 p. 23; Chem. Centralbl. 1879 p. 814.
3) Chem. Zeit. 1879 Nr. 41 p. 593.

dünn ausgebreitet auf übereinanderstehenden Horden von Eisenblech in die Retorte eingeschoben werden. Bei grösserem Betriebe werden mehrere solcher Retorten in einem gemeinschaftlichen Ofen eingemauert, wie dies auch bei Gasretorten geschieht. Retorte und Ueberhitzungs-Apparat haben ein gemeinschaftliches Feuer. Der Wasserdampf wird aus einem Dampfkessel entnommen, und so lange die Retorte noch nicht genügend heiss ist, bleibt der Hahn, welcher den Dampf in den Ueberhitzungs-Apparat führt, geschlossen, während ein anderer Hahn dem Dampf Austritt in das Freie gestattet. Nachdem die Retorte bis zum Schmelzpunkt des Schwefels oder wenig höher erwärmt ist, wird der letzterwähnte Hahn geschlossen und der Dampf durch den Ueberhitzungs-Apparat in die Retorte geleitet. Damit das schmiedeeiserne Rohr zwischen dem Ueberhitzer und der Retorte durch die Flamme nicht leidet, ist dasselbe mit einem gusseisernen Rohr umgeben. Sofort beim Eintritt des überhitzten Wasserdampfes in die Retorte beginnt die Verflüchtigung des Schwefels. Wasserdampf und geschmolzener Schwefel gelangen aus der Retorte durch das Gasleitungsrohr in die mit Wasser gefüllte Vorlage, welche mit einer verschliessbaren Oeffnung zum späteren Ausschöpfen des Schwefelgerinnsels versehen ist. Die nicht condensirten Dämpfe und Gase gelangen in eine zweite Vorlage, welche mit einer Scheidewand versehen ist, damit das umherspritzende Wasser die Arbeiter nicht belästigt. Eine kleine Oeffnung im Deckel gestattet dem Dampf genügenden Austritt, während für Abfluss des condensirten Wassers durch Röhren gesorgt ist. Fig. 30 stellt einen Längendurch-

Fig. 30.

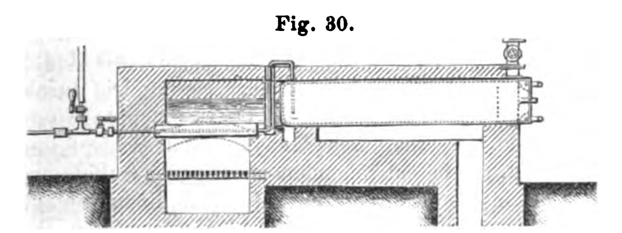
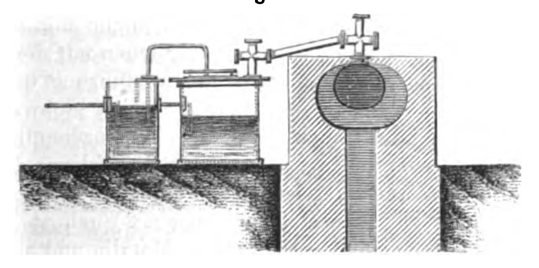


Fig. 31.



schnitt, Fig. 31 einen Querdurchschnitt des Gerlach'schen-Destillationsapparates dar. Der Querdurchschnitt gewährt einen Einblick in die innere Einrichtung der beiden genannten Vorlagen. —

Leckie[1] stellt den Schwefel aus Pyrit etc. dar, indem er die Pyrite in getrennten Kammern verbrennt, in welche man theilweise Luft und theilweise Dampf einführt, wodurch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff erzeugt werden, welche Gase dann in eine Mischungskammer geleitet werden, wo sie (nach der allbekannten Reaktion) unter Wasserbildung Schwefel abscheiden, welcher durch Ausschluss von Luft oder Zulassung feuchten Dampfes am Verbrennen gehindert und in eine Sammelkammer geleitet wird. — John Hollway[2] (in London) nahm *zwei* Patente auf die Darstellung von Schwefel aus Pyriten (E.P. Nr. 500 u. 1131 vom 6. Febr. 1878 u. 11. März 1878). Nach dem *ersten* Patente werden die Pyrite in einer Retorte oder einem Ofen zur dunklen Rothglut erhitzt. Dann wird überhitzter Dampf eingeleitet. Die Temperatur wird bis auf 800° erhöht. Es destillirt dann etwa die Hälfte des Schwefels als solcher über, die andere Hälfte wird als Schwefelwasserstoff entwickelt. Bei Anwendung von Kupfer-Pyriten besteht der Rückstand aus Schwefelkupfer und Eisenoxyd. Ersteres wird durch Luft und Feuchtigkeit in Kupfersulfat umgewandelt. Die besondere Erhitzung der Retorte kann umgangen werden, wenn genügend überhitzter Dampf angewendet wird. Die Dämpfe haben mehrere Kammern zu passiren, damit vor Abscheidung des Schwefels sich metallische und andere Stoffe niederschlagen. Durch Behandlung des rohen Schwefels mit Alkali oder Schwefelalkali wird vorhandenes Schwefelarsen entfernt. Nach dem *zweiten* Patente werden die Pyrite selbst als Brennmaterial ausgenutzt. Beim Anfang der Operation lässt man etwas geschmolzenes Schwefeleisen in den Ofen fliessen; dann setzt man die Pyrite hinzu. Am Boden des Ofens wird Luft in die Masse gepresst. Das Schwefeleisen der Pyrite wird früher oxydirt als das Schwefelkupfer, so dass man letzteres sich anreichern lässt. Die durch die Verbrennung der Pyrite im unteren Theil des Ofens erzeugte Hitze bewirkt, dass oben im Ofen ein Theil des Schwefels der Schwefelmetalle als solcher abdestillirt. Die entstehenden niedrigeren Sulfide verbrennen unten. Es wird ein kieselsäurehaltiges Material hinzugesetzt, um mit dem Eisenoxyd eine leicht schmelzbare Schlacke zu bilden, in welcher der Metallregulus zu Boden sinkt. Als Schlacke bildendes Material können auch metallreiche Silicate, besonders solche mit Edelmetallen dienen. Ist die Menge der Metalloxyde verglichen mit derjenigen der Pyrite und Sulfide sehr gross, so wird zur Ausführung der Operation erhitzte Luft verwendet. Soll die Menge freien Schwefels erhöht werden, so wird mit der Luft auch überhitzter Wasserdampf eingelassen. Der Patentinhaber gewinnt somit: 1) freien Schwefel aus den Pyriten; aus dem entstandenen Schwefeleisen wird bei Anwendung von überhitztem Dampf noch mehr Schwefel gewonnen; 2) nahezu den ganzen Rest des Schwefels als schweflige Säure; 3) Metalle und andere Stoffe,

1) Leckie, Chem. Zeit. 1879 Nr. 19 p. 241.

2) John Hollway, Chem. Industrie 1879 Nr. 1 p. 7; 4 p. 136; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 305 und 712.

die mit den Dämpfen mitgerissen werden; 4) Schwefelkupfer, das das Gold und Silber enthält, das in den Pyriten enthalten war; 5) eine sehr eisenreiche Schlacke, welche auf Eisen verarbeitet wird. —

Adolph Clemm[1]) liess sich ein Verfahren patentiren zur Darstellung von phosphorsauren Alkalien aus den betreffenden Sulfaten unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel aus den Sulfaten.

Althans[2]) (in Breslau) macht Mittheilungen über die von O. Lucke erbohrten und demselben verliehenen Ablagerungen von Schwefel in den Gyps- und Kalksteinschichten, welche bei Pschow und Kokoschütz unweit Ratibor (Oberschlesien) im Tertiärgebirge des Tegels auftretend, das Steinkohlengebirge überlagern. Das Schwefelvorkommen in Kalksteinbrüchen bei Pschow ist bereits in F. Römer's Geologie von Oberschlesien beschrieben und als geologisch übereinstimmend mit der in Galizien durch Bergbau erschlossenen und in Gewinnung stehenden Schwefelablagerung von Swoszowice bei Krakau[3]) bezeichnet worden. Aehnlich wie in Galizien treten aus den schwefelführenden Schichten in Wilhelmsbad bei Kokoschütz starke Schwefelquellen, welche zu Heilzwecken dienen, zu Tage. Westlich von dem Orte Pschower Dollen liegen drei Schwefelfunde in 36, 48 und 164 Meter Tiefe, beziehentlich $^1/_2$, $1^1/_4$ und 4,7 Meter mächtig, deren Zusammenhang durch bekannte Gebirgsstörungen der unterliegenden Steinkohlenformation unterbrochen zu sein scheint. Viel regelmässiger und bedeutender ist das in geringer, durch Bergbau leicht erschliessbarer Tiefe bereits durch neun Bohrlöcher nur 35 — 54 Meter unter Tage nachgewiesene Vorkommen bei Kokoschütz. Die Mächtigkeit der schwefelführenden Kalkmergel beträgt dort nach den Bohrtabellen $3^1/_3$ bis 7 Meter. Die Bohrproben enthalten neben dem Mergel eine solche Menge reiner derber Schwefelkörner, dass daraus auf eine sehr reichhaltige, ausgedehnte Schwefellagerstätte geschlossen werden darf, welche einen lohnenden Bergbau verspricht und somit als eine neue Fundgrube oberschlesischer Mineralschätze erscheint. Die Lage der Bohrlöcher und die Verbreitung des Schwefelvorkommens wurde von dem Vortragenden durch geologische Karten und Gebirgsprofile nachgewiesen. — Mattison[4]) lieferte eine Beschreibung des Schwefelbergbaues in Californien. —

David Playfair[5]) untersuchte den Flugstaub vom Rösten der Pyrite und beschrieb dabei ausführlich die hierbei angewendeten analytischen Methoden. Der Flugstaub bestand zum grössten Theile

1) Siehe unter „*Phosphor*".
2) Breslauer Zeit. 1879 Nr. 84; Dingl. Journ. 232 p. 381; Chem. Industrie 1879 Nr. 4 p. 136.
3) Jahresbericht 1877 p. 282; 1878 p. 331 und 333.
4) Mattison, Americ. Journ. of Pharm. 1879 IX p. 17; Archiv der Pharm. 1879 XI Nr. 6 p. 554.
5) David Playfair, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1019 p. 245.

aus Arsen, Antimon, Blei, Kupfer und Eisen, ferner aus Thallium (0,002 bis 0,05 Proc.), Tellur und Selen (0,001 Proc.). — Es wurden im *Laboratorium des k. k. General-Probiramtes* in Wien [1]) Schwefelkiese aus der Provinz Bergamo untersucht und zwar a) Pyrite aus dem Bruche Redolta (untersucht von E. Priwoznik); b) Pyrit aus dem Bruche Passevra (untersucht von F. Lipp); c) Magnetkies aus der Grube S. Giuseppe (untersucht von L. Schneider); d) Pyrit aus der Grube Vallantica (untersucht von M. Lill).

	a	*b*	*c*	*d*
Eisen	36,29	41,72	48,35	36,79
Kupfer	Spur	Spur	0,07	1,69
Zink	Spur	—	0,18	—
Blei	—	—	—	Spur
Silber	—	—	—	0,014
Schwefel	39,32	44,36	30,97	41,56
Arsen	0,53	0,14	—	0,18
Thonerde	2,37	1,28	1,86	1,25
Kalk	5,89	0,88	1,70	0,37
Magnesia	0,66	0,39	0,14	0,10
Quarz und geb. Kieselsäure	7,16	9,68	10,45	16,40
Kohlensäure, der an einen Theil des Eisens gebundene Sauerstoff und Wasser (aus dem Abgange)	7,78	1,55	6,28	1,646
	100,00	100,00	100,00	100,000

Zur Schwefelextraktion mittelst Schwefelkohlenstoff in Swoszowice giebt St. Mrowec [2]) nach einigen persönlichen Bemerkungen zu der Abhandlung Cl. Winkler's [3]) an, dass sich aus den dortigen, durchschnittlich höchstens 2 Proc. Schwefel enthaltenden Halden der Schwefel nicht mehr vortheilhaft extrahiren lasse. Die dortigen zwei Oefen für Schwefelkohlenstoff-Erzeugung können 12,000 bez. 7000 Kilogrm. Schwefelkohlenstoff monatlich liefern. Das Ausbringen beträgt über 80 Proc., der Sättigungsgrad des rohen Schwefelkohlenstoffs mit Schwefel 9 Proc., der Verlust durch Destillation des rohen Schwefelkohlenstoffs 4 Proc. Die bisher verwendeten gusseisernen Retorten halten einen 22wöchentlichen Betrieb aus. Die Schwefelextraktion aus dem Mergel geschieht in einem 3250 Kilogrm. fassenden Versuchsapparat, wenn der Mergel entsprechend zerkleinert, d. h. nicht völlig staubförmig ist, bis auf 0,5 Proc., grösstentheils secundären Schwefels; der Schwefelkohlenstoffverlust dabei beträgt 0,8 Proc. und würde bei grösseren Apparaten 0,5 Proc. nicht überschreiten. Die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs zur Extraktion von Fetten, Abfallfettstoffen, Ozokerit-Abfällen etc. würde allgemeiner sein, wenn seine Anwendung nicht gefährlicher geschildert worden wäre, als sie es ist. Betriebsfähige Apparate dürfen nur geringe Schwefelkohlenstoffverluste

1) Berg- und hüttenm. Jahrbuch der k. k. Bergakademie zu Leoben XXVII 1879 p. 187; Dingl. Journ. 233 p. 348.

2) St. Mrowec, Dingl. Journ. 232 p. 86; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 20 p. 168; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 195.

3) Jahresbericht 1878 p. 333.

bedingen, und auch dieser Antheil ist aus den Arbeitsräumen in entsprechender Weise zu entfernen. Arbeiter, die fast vier Jahre ununterbrochen bei dem dortigen Schwefelkohlenstoffbetriebe beschäftigt sind, befinden sich ganz wohl. —

Gelegentlich der chemischen Produktion des Deutschen Reiches wird u. A. nach dem Bericht der badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen a. Rh. und Stuttgart [1]) erwähnt, dass im Anfang des Jahres 1875 die Mehrzahl der ober- und niederrheinischen Schwefelsäure-Fabrikanten zusammentrat, um sich von dem Druck frei zu machen, welchen die Besitzer der westfälischen Schwefelkiesgruben ausübten, indem sie den Preis dieses Minerals um volle 50 Proc. über den früher üblichen Werthe hielten und dadurch der Schwefelsäure- und Sodaindustrie die Concurrenz mit dem Ausland empfindlich erschwerten. Man beschloss, dem Beispiele Englands [2]) folgend, die Verarbeitung der spanischen Kupfer-Pyrite zu beginnen, deren Kupfergehalt und werthvoller Eisenrückstand eine die Interessen der Fabrikanten befriedigende Lösung der Frage ermöglichte. Für die Aufarbeitung dieser Pyritrückstände wurde die in Duisburg bestehende Filiale der obengenannten Fabrik gewählt. Dieses Werk ist bereits im Betriebe und es wird bestimmt eine Ersparniss für die Schwefelsäure-Fabrikation erwartet, die einem Drittheil der Ausgaben für das Rohmaterial gegen früher gleichkommt. —

Zu ihrem Patente (Nr. 4610) betr. die Schwefelregeneration [3]) liessen sich M. v. Schaffner und W. Helbig [4]) ein Zusatzpatent (D. R. P. Nr. 6895 v. 22. Dec. 1878) ertheilen. Nach dem im Haupt-Patente beschriebenen Verfahren, Schwefelwasserstoff durch schweflige Säure in Schwefel überzuführen, werden, um bei dieser Reaktion die Bildung von anderen Verbindungen, wie Pentathionsäure u. s. w. zu verhindern, oder wenn solche entstanden, aus derselben den Schwefel niederzuschlagen, Lösungen von Chlorcalcium und Chlormagnesium angewendet. Es hat sich nun im weiteren Laufe der Untersuchung gezeigt, dass die Eigenschaft der Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlösungen die Bildung von Pentathionsäure u. s. w. bei obiger Reaktion zu verhüten bezw. den Schwefel in der wässrigen Lösung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure niederzuschlagen, auch anderen Stoffen in grösserem oder geringerem Maasse innewohnt. Diese Stoffe sind: Salzsäure, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Chlorbarium und Chlornatrium. Man hat von diesen Stoffen bei der Reaktion etwa ein Aequivalent auf den vorhandenen Gesammtschwefel zuzusetzen, wie dies bei der Anwendung von Chlorcalcium und Chlormagnesium der Fall ist. Auch erfolgt die Ausführung der Reaktion im Grossen genau so wie im Haupt-Patente beschrieben. —

---

1) Deutsche Industriezeit. 1877 p. 457.
2) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 134.
3) Jahresbericht 1878 p. 419.
4) M. v. Schaffner u. W. Helbig, Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 285.

Die Vorgänge bei dem Verfahren der Regeneration des Schwefels von M. v. Schaffner und W. Helbig[1]) sind von Joh. Stingl und Th. Morawski[2]) einer gründlichen Untersuchung unterworfen worden. Wir theilen daraus das Wesentliche mit. Die Methode besteht bekanntlich darin, dass die frischen Sodarückstände in hermetisch geschlossene, eiserne, mit einem Rührwerke versehene Recipienten gelangen und dort mit einer entsprechenden Menge von Chlormagnesium versetzt werden. Hierbei verläuft „bei einer bestimmten höheren Temperatur" folgender Process: $CaS + MgCl_2 + 2H_2O = CaCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2S$. Es darf in dem Apparate kein Druck herrschen, im Gegentheile wird der gebildete Schwefelwasserstoff mittelst Ventilatoren oder Pumpen aus den Apparaten entfernt. Diese Umsetzung des Schwefelcalciums kann auch durch ein Gemenge von $MgCl_2$ und HCl vorgenommen werden, was sich offenbar nach dem Preise des wiedergewonnenen kohlensauren Kalkes und der Salzsäure richten wird. Man erhält bei dieser ersten Operation einen grossflockigen Niederschlag von $Mg(OH)_2$ und den unzersetzbaren Rückstand der Sodabeschickung (kohlensaurer Kalk, Kohle, Aluminate, Silicate, Sand u. s. w.) in der beiläufigen Menge von 20 bis 30 Proc. der verwendeten Sodarückstände. Diese festen Substanzen sind theils grobkörnig (die unzersetzbaren Rückstände), theils sind sie locker und flockig (das Magnesiumhydroxyd). Wird daher diese Flüssigkeit durch feine Siebe filtrirt, so geht das Magnesiumhydroxyd mit der Chlorcalciumlösung durch das Sieb und die gröberen Rückstände bleiben auf dem Siebe zurück. Hierdurch wird eine zweckmässige Reinigung des zu regenerirenden kohlensauren Kalks bewerkstelligt. In die so vorbereitete, das $Mg(OH)_2$ enthaltende Chlorcalciumlösung wird in eigenen Gefässen Kohlensäure geleitet, und es geht hierbei folgende Reaktion vor sich: $CaCl_2 + Mg(OH)_2 + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3 + H_2O$. Wenn man aber aus der erwähnten Flüssigkeit das $Mg(OH)_2$ absetzen lässt, was leicht und rasch erfolgt, so kann man eine klare Lösung von Chlorcalcium abziehen und dieselbe später bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf schweflige Säure benutzen. Der bei der ersten Reaktion gewonnene Schwefelwasserstoff wird nun mit schwefliger Säure und einer wässrigen Lösung von Chlormagnesium oder Chlorcalcium in Wechselwirkung gebracht, und zwar in nahezu äquivalenten Mengen. Diese Einwirkung erfolgt entweder in Bottichen oder in Thürmen, in welch' letzterem Falle Schwefelwasserstoff an der tiefsten Stelle und etwas höher schweflige Säure in den Thurm eintreten, während die Lösung von $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ den Gasen von oben nach unten entgegenfliesst. Die schweflige Säure kann entweder aus einem Kiesofen, oder durch Verbrennung von H_2S, oder aus SO_2-haltigen Gichtgasen gewonnen werden. Sie kann entweder direkt in die Zersetzungsapparate geleitet oder nach Art der Salzsäurecondensation

1) Jahresbericht 1878 p. 419.
2) Joh. Stingl und Th. Morawski, Journ. f. prakt. Chemie 1879 XX p. 76—105.

in Wasser, Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung geleitet werden. Die Abhandlung erwähnt nun weiter: Wenn man die Lösungen von H_2S und SO_2 mischt in dem Verhältnisse $SO_2 : 2 H_2S$, so findet folgende einfache Reaktion statt: $SO_2 + 2 H_2S = 3 S + 2 H_2O$. Der hierbei entstehende Schwefel scheidet sich im feinst vertheilten Zustande ab, und es entsteht eine milchige Flüssigkeit, in welcher der abgeschiedene Schwefel in Suspension erhalten wird. Fügt man aber eine Lösung von $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ hinzu, so scheidet sich der Schwefel flockig aus, da hierdurch die bekannte Bildung von Pentathionsäure verhindert wird. Der abgeschiedene Schwefel setzt sich in Folge seiner flockigen Beschaffenheit leicht ab und kann von der Salzlösung leicht getrennt werden, was ausserhalb der Thürme in einfachen Filtern geschieht. Die Lösung von $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ kann von Neuem verwendet werden.

Mit dem Studium der Thionsäuren beschäftigt, zog die Methode von v. Schaffner und Helbig in chemischer Beziehung die Aufmerksamkeit der Verff. auf sich, und sie studirten den neuen Process in seinen einzelnen Phasen. Die Resultate dieser Studien ergänzen und erklären diese interessante Methode. Jedem muss es mit Befriedigung erfüllen, dass endlich mit dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren der Schwefelregeneration aus den Sodarückständen auch auf diesem Gebiete einfache, bestimmt verlaufende Reaktionen zur Anwendung kommen, so dass diese Methode zu einer durchaus rationellen wurde; denn die bis jetzt im Grossen verwendeten Schwefelregenerationsmethoden von L. Mond, M. Schaffner und P. W. Hofmann hängen sämmtlich von Zufälligkeiten und von neben einander verlaufenden Processen ab, welche bei der für diese Methode nothwendigen Oxydation der Sodarückstände stattfinden. Daher kommt es auch, dass nach den genannten Methoden höchstens 50 bis 60 Proc. des in den Sodarückständen vorhandenen Schwefels zu gewinnen sind, während mittelst der *neuen* Schaffner-Helbig'schen Methode nach Angabe der Patentinhaber bis 90 Proc. Schwefel erhalten werden.

Betrachtet man im Allgemeinen die Schaffner-Helbig'sche Methode, so beruht sie im Wesentlichen auf dem Process, welchen W. Gossage[1]) zuerst versuchte, nämlich aus dem Schwefelcalcium der Sodarückstände direkt Schwefelwasserstoff zu erzeugen, um diesen Schwefelwasserstoff dann auf Schwefel zu verwerthen. W. Gossage verwendete 1838 zur Zersetzung des Schwefelcalciums zuerst feuchte Kohlensäure und liess den Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure und Wasser einwirken, allein der Schwefel schied sich nicht in geeigneter Weise ab. Hierauf liess er H_2S und SO_2 bei höherer Temperatur auf einander einwirken, indem er einen Theil des H_2S verbrannte und die hierbei entstehende SO_2 dann mit unverändertem H_2S, der über dem Roste einströmte, bei höherer Temperatur zur Wechselwirkung brachte,

1) Vergl. W. Gossage, A History of the Soda Manufacture, Liverpool 1863 p. 23.

so dass der Schwefel in dampfförmigem Zustande aus dem Ofen kam und in Thürmen durch Wasser condensirt wurde. Allein mit dem Schwefelwasserstoffe ging Kohlensäure fort, so dass die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs nicht leicht war. Endlich fand W. Gossage 1857, dass Wasserdampf bei *höherer Temperatur* CaS zersetzt in H_2S und CaO, so dass dem entweichenden H_2S keine Kohlensäure beigemengt war. Aber auch diese Methode konnte sich in der Praxis nicht Eingang verschaffen. Schon 1856 zersetzte P. A. Favre in Montpellier die in Wasser suspendirten Sodarückstände durch Salzsäure und leitete den Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von schwefliger Säure. Auch diese Methode scheiterte in der Praxis und zwar daran, dass der Schwefel aus der Flüssigkeit nicht ausgeschieden werden konnte. Das Neue und der Erfolg der Schaffner-Helbig'schen Methode liegt nun nicht nur in dem neuen Processe der Schwefelwasserstofferzeugung, sondern auch und vor Allem in der Verwendung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlösung bei der Einwirkung von SO_2 und H_2S. Was den letzteren Punkt betrifft, so ist hervorzuheben, dass im Jahre 1850 Sobrero und Selmi[1]) angaben, dass der bei Zersetzung wässeriger schwefliger Säure durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Schwefel mit wenig Wasser eine Emulsion bilde, mit viel Wasser eine fast klare Flüssigkeit, die jedoch keine Lösung ist. Durch Salzlösungen wird er als zähe, elastische Masse abgeschieden, die sich sehr lange unverändert erhält. De Lucca und Ubaldini[2]) fanden, dass Kochsalz den Schwefel, herrührend von obiger Zersetzung, in flockiger Form abscheide. Die Beantwortung der Frage, warum dies geschehe, findet sich nirgends. Schaffner-Helbig bleibt das Verdienst gewahrt, diese hingeworfenen Angaben für einen wichtigen Zweck nutzbar gemacht zu haben.

Zum Studium der *Einwirkung von Chlormagnesium auf Schwefelcalcium* stellten die Verff. Schwefelcalcium durch Glühen eines Gemenges von Gyps mit Kohle dar. Die Masse war von etwas beigemischter Kohle grau und entwickelte bei Behandlung mit Salzsäure ca. 40 Proc. Schwefelwasserstoff. G. Lunge giebt Dingl. Journal 231 p. 345 an, $MgCl_2$ wirke auf die frischen Sodarückstände energisch ein. Den Verff. standen keine frischen Sodarückstände zur Verfügung, sie substituirten daher denselben das direkt bereitete Schwefelcalcium. Die Einwirkung verschieden concentrirter Lösungen von Chlormagnesium auf Schwefelcalcium ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Atmosphärendrucke keineswegs energisch. Man bemerkt unter diesen Umständen keine Gasentwicklung, nur ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff tritt auf. Anders verläuft die Reaktion bei höherer Temperatur. Es zeigte sich, dass die Höhe der Temperatur, bei welcher energische

1) Kraut-Gmelin, Handbuch der Chemie, 6. Aufl., I. Bd., 2. Abtheil. p. 165.
2) Compt. rend. LXIV p. 1202.

Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet, abhängig ist von der Concentration der zur Verwendung kommenden Chlormagnesiumlösung. Eine ganz concentrirte Chlormagnesiumlösung entwickelt mit Schwefelcalcium bei 40 bis 45 ° Schwefelwasserstoff, während eine 10proc. Lösung erst bei einer Temperatur nahe dem Siedepunkte des Wassers zersetzt wird. Zur Aufklärung dieses eigenthümlichen Verhaltens wurde Schwefelcalcium mit einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium bei gewöhnlicher Temperatur (17 °) versetzt und etwas umgerührt. Es fand nur eine geringe, durch den Geruch wahrnehmbare Schwefelwasserstoffentwicklung statt. Die Lösung wurde rasch abfiltrirt. Das anfangs klare Filtrat zeigt nun folgendes Verhalten. Beim Stehen an der Luft trübt es sich und scheidet einen flockigen, unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von Körnchen erkennbaren Niederschlag ab. Dieselbe Abscheidung erfolgt auch beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser und heftigem Schütteln. In beiden Fällen tritt keine merkliche Bildung von Schwefelwasserstoff auf. Wird dieser Niederschlag aber mit HCl behandelt, so entweicht Schwefelwasserstoff und Schwefel wird ausgeschieden: ein Beweis, dass dieser Niederschlag ein Polysulfuret ist; da die filtrirte Flüssigkeit Chlormagnesium enthält, so halten die Verff. diese flockigen Ausscheidungen für die Verbindung Mg_4S_5 [1]. Die Bildung dieses Körpers wäre nach den Verff. nur dann möglich, wenn Einfach-Schwefelmagnesium in Lösung ging; sie erklären den Vorgang nach folgender Gleichung:

$$5\,MgS + H_2O + O = Mg_4S_5 + Mg(OH)_2.$$

Wird Mg_4S_5 mit Salzsäure behandelt, so entstehen die oben erwähnten Körper nach dem Schema:

$$Mg_4S_5 + 8\,HCl = 4\,MgCl_2 + 4\,H_2S + S.$$

Wird aber das ursprüngliche Filtrat, welches Einfach-Schwefelmagnesium enthalten muss, erhitzt, so entsteht kein Mg_4S_5, sondern es entweicht stürmisch Schwefelwasserstoff, und es scheidet sich Magnesiumhydroxyd aus. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass $MgCl_2$ sich mit CaS in der Kälte nach folgender Gleichung umsetzt:

$$MgCl_2 + CaS = CaCl_2 + MgS.$$

Nach von den Verff. angestellten Versuchen ist das Schwefelmagnesium in Wasser leichter löslich, als die spärlichen Angaben in der Literatur angeben. Wird aber die Umsetzung bei *höherer* Temperatur vorgenommen, wie sie Schaffner und Helbig bei ihrer Methode anwenden, so zerfällt das Schwefelmagnesium sogleich im Momente des Entstehens, indem Schwefelwasserstoff und Magnesiumhydroxyd gebildet werden. Die hierbei stattfindende chemische Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$MgS + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S.$$

Diese für die Praxis wichtige Reaktion zwischen CaS, $MgCl_2$ und H_2O beruht daher in erster Linie auf einer Umsetzung, indem aus den

leicht zersetzlichen Verbindungen CaS und $MgCl_2$ die feste, gleichsam in vollem mechanischen Gleichgewichte sich befindende Verbindung $CaCl_2$ entsteht. Die beiden abgeschiedenen Bestandtheile Mg und S vereinigen sich bei niederer Temperatur zu MgS, durch Wärmezufuhr aber werden andere Atomgruppirungen eingeleitet, es tritt Wasser in die Aktion und es entstehen die beiden stabileren Verbindungen $Mg(OH)_2$ und H_2S. Diese Zersetzung des Schwefelmagnesiums erfolgt noch rascher, wenn, wie Schaffner und Helbig verfahren, durch Ventilatoren oder Pumpen der Schwefelwasserstoff immer entfernt wird. Ein grosser Vortheil für die praktische Verarbeitung der Sodarückstände nach dieser Methode liegt noch darin, dass nur das Schwefelcalcium der Sodarückstände zersetzt wird, während z. B. durch Salzsäure auch kohlensaurer Kalk, welcher in den Rückständen zuweilen bis zu 20 Proc. vorhanden ist, zersetzt werden würde. Concentrirte *Lösungen von Carnallit und Kainit* zerlegen das Schwefelcalcium gleichfalls leicht und vollständig. Die Verff. studirten nun die *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure* bei Gegenwart von Salzen. Die Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser eine Säure entstehe, ist eine alte. Schon Dalton beobachtete dieselbe. Wackenroder erkannte diese Säure als Pentathionsäure und stellte für ihre Entstehung die Gleichung auf: $5SO_2 + 5H_2S = H_2S_5O_6 + 5S + 4H_2O$. Die Bildung der Pentathionsäure bei der gegenseitigen Einwirkung von SO_2 auf H_2S wurde als der Hauptübelstand bezeichnet, wenn es galt, fabrikmässig nach dieser Methode Schwefel darzustellen. Einerseits sollte die entstehende Pentathionsäure den Schwefelverlust erklären, andererseits galt sie als die Ursache dafür, dass der ausgeschiedene Schwefel sehr schwer und dann nur theilweise aus der Flüssigkeit sich absetzte. Chancel und Diacon fanden dagegen, dass Schwefelwasserstoff im Ueberschusse verwendet, die Pentathionsäure wieder zersetze. R. Wagner[1]) giebt folgende Gleichung hierfür an: $S_5O_5 + 5H_2S = 5H_2O + 10S$, so dass nach R. Wagner bei einem Verhältnisse von einem Mol. SO_2 zu 2 Mol. H_2S nur Schwefel und Wasser entstände. Ebenso soll nach W. Weldon[2]) keine Pentathionsäure entstehen, wenn man gasförmigen Schwefelwasserstoff in eine Lösung von schwefliger Säure leitet. Nach Schaffner und Helbig entsteht bei Gegenwart von Neutralsalzen, wie z. B. Chlorcalcium oder Chlormagnesium, *keine Pentathionsäure* und sogar wird beim Zusatze solcher Salze die schon gebildete Pentathionsäure wieder *zersetzt*[3]).

---

1) Jahresbericht 1867 p. 163.

2) Jahresbericht 1877 p. 282 (ausführlicher Dingl. Journ. 224 p. 319).

3) Den am weitesten gehenden Fall, nämlich den, dass die Pentathionsäure sich nicht bilden kann, weil sie (nach Spring) überhaupt nicht existire, discutiren die Verff. nicht, weil die Resultate ihrer Versuche den Angaben schnurstracks entgegen sind. D. Red.

Man sieht, dass diese Angaben sehr weit auseinandergehen. Die Verff. suchten deshalb folgende Fragen zu beantworten: 1) Wie verhält sich Schwefelwasserstoff gegen $H_2S_5O_6$ und gegen eine Lösung von $H_2S_5O_6$ bei Gegenwart von Neutralsalzen. 2) Wie verhalten sich Salzlösungen gegen Pentathionsäure und welche Vorgänge finden statt, wenn H_2S und SO_2 in Gegenwart von Salzlösungen auf einander einwirken. 3) Was ist der Grund, dass Salzlösungen den nach der Einwirkung von SO_2 auf H_2S gebildeten, äusserst fein suspendirten Schwefel ausfällen? Ueber die *Darstellung der Pentathionsäure* und über deren Bestimmung äussern sich die Verff. wie folgt: Zur Darstellung *verdünnter* Pentathionsäurelösung leitet man Schwefelwasserstoff in eine *concentrirte* Lösung von schwefliger Säure (10proc.), bis die Flüssigkeit schwach nach Schwefelwasserstoff riecht. Hierauf versetzt man dieselbe allmälig mit Bariumcarbonat, bis der Schwefel flockig abgeschieden wird, und filtrirt rasch ab, weil ein Ueberschuss von kohlensaurem Baryt beim längeren Stehen die Pentathionsäure theilweise wieder zersetzt. Durch verdünnte Schwefelsäure wird der gelöste Baryt entfernt. Um die Pentathionsäure neben Tetra- und Trithionsäure nachzuweisen, eignet sich die von Kessler angegebene Methode mittelst ammoniakalischer Silberlösung. Um aber zu zeigen, dass Polythionsäuren (Penta-, Tetra-, Trithionsäure) in einer Lösung vorhanden sind, eignet sich eine klare Lösung von Bleioxydkali, $Pb(OK)_2$. Natürlich muss man vor dem Zusatze des $Pb(OK)_2$ durch Erwärmen der Flüssigkeit und Einleiten von Kohlensäure allen Schwefelwasserstoff entfernen. Wird eine von Schwefelwasserstoff befreite Lösung der erwähnten Polythionsäuren mit $Pb(OK)_2$ versetzt und gekocht, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei. Diese Reaktion beruht darauf, dass ein Ueberschuss von Kali diese Polythionsäuren beim Kochen unter Bildung von Kaliumpolysulfuret neben thioschwefelsaurem und schwefligsaurem Kalium zersetzt, wobei ersteres mit dem gelösten Bleioxyd unter Bildung von Kali einen Niederschlag von Schwefelblei bildet. Bemerkenswerth nach den Verff. ist besonders das Verhalten der Pentathionsäure gegen die Hydroxyde der Alkalien und alkalischen Erdmetalle. Bei der Einwirkung von Kalilauge oder des Calciumhydroxydes in Form von Kalkwasser wird aus den Lösungen der Pentathionsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Trübung der Flüssigkeit Schwefel abgeschieden, während bei Tetra- und Trithionsäure dieser Vorgang nicht stattfindet. Wird hierauf die Flüssigkeit sammt dem abgeschiedenen Schwefel gekocht, so entstehen lösliche Polysulfurete, welche durch Bleioxydkali leicht nachgewiesen werden können; ferner entwickelt die Lösung, mit Salzsäure versetzt, sogleich schweflige Säure, ein Beweis, dass sich schwefligsaures Kali gebildet hat, und erst nach einiger Zeit scheidet sich aus der mit Salzsäure versetzten Lösung Schwefel aus unter erneuter Entwicklung von schwefliger Säure, wodurch auch das Vorhandensein von thioschwefelsaurem Kali bewiesen ist. Die eben beschriebene Umwandlung erfolgt auch beim längeren Stehen bei ge-

wöhnlicher Temperatur [1]). Bei der *Einwirkung von Kalilauge* auf eine Lösung von *Pentathionsäure* verlaufen daher folgende zwei Processe:

1) $5H_2S_5O_6 + 10KOH = 5K_2S_4O_6 + S_5 + 10H_2O$.

2) $5K_2S_4O_6 + 5S + 18KOH = 7K_2S_2O_3 + 6K_2SO_3 + K_2S_5 + 9H_2O$.

Es ist dies eine Bestätigung der Kessler'schen Formelgleichung gegenüber der von Fordos und Gelis. Was nun die quantitative Bestimmung des in Form von Thionsäuren vorhandenen Schwefels anbelangt, so wurde dieselbe nach der Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure durch Ausfällen mit Chlorbarium bewerkstelligt. Da bei der gegenseitigen Einwirkung von H_2S und SO_2 immer die freien Polythionsäuren entstehen, so versuchten die Verff. mit Erfolg Kaliumpermanganat. Der Process, der hierbei stattfindet, verläuft in zwei Phasen: α) $10H_2S_5O_6 + 3K_4Mn_4O_{16} = 6K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 8MnS_4O_6 + 2H_2S_4O_6 + 8H_2O$.

Die freie Tetrathionsäure wird ebenfalls von Chamäleon ohne Zugabe von H_2SO_4 und ohne Abscheidung eines braunen Pulvers oxydirt, wobei trithionsaure und schwefelsaure Salze entstehen neben freier Trithionsäure nach folgender Gleichung: β) $10H_2S_4O_6 + 3K_4Mn_4O_{16} = 6K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 8MnS_3O_6 + 2H_2S_3O_6 + 8H_2O$.

Sobald dieser Process zu Ende, also alle Penta- und Tetrathionsäure in Trithionsäure und Schwefelsäure verwandelt sind, scheidet sich ein brauner Körper aus, welcher durch viel freie Schwefelsäure allmälig gelöst wird, bis alle Trithionsäure in Schwefelsäure verwandelt ist. Aus den angegebenen Reaktionen lässt sich nun leicht berechnen, dass 25 Mol. Pentathionsäure 9 Mol. $K_4Mn_4O_{16}$ brauchen, um zu Trithionsäure oxydirt zu werden. Wenn man bei Gegenwart von viel freier Schwefelsäure und beim Erwärmen weiter titrirt, wie schon erwähnt, so kann endlich auch die Trithionsäure zu Schwefelsäure oxydirt werden, und dann kommt auf ein Mol. $H_2S_5O_6$ ein Mol. $K_4Mn_4O_{16}$, und es findet folgende Gleichung statt: $H_2S_5O_6 + K_4Mn_4O_{16} + H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 2H_2O$.

Auf Grund des Verhaltens der freien Pentathionsäure gegen die Hydroxyde der Alkalien und Erdalkalien, sowie gegen Chamäleonlösung müssen die Verff. der Ansicht Spring's widersprechen, welcher die Existenz der Pentathionsäure bestreitet.

Was zunächst das Verhalten des *Schwefelwasserstoff's* gegen *Pentathionsäure* betrifft, so machten die Verff. folgende Beobachtungen. Wird in eine Lösung von Pentathionsäure Schwefelwasserstoff geleitet, so scheidet sich Schwefel aus. In dem Maasse, als Schwefel ausgeschieden wird, verschwindet nach und nach die Reaktion auf Pentathionsäure. Diese Zersetzung geht aber langsam vor sich und es ist hierzu ein grosser Ueberschuss von Schwefelwasserstoff nothwendig.

1) Nach A. W. Hofmann (Report by the Juries, London 1863 p. 38; im Auszuge Jahresbericht 1863 p. 211) soll die bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff sich bildende Pentathionsäure beim Kochen mit Natron oder Kalk einfach in Thioschwefelsäure übergehen. D. Red.

Selbst nach tagelangem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine etwa 10proc. Lösung von Pentathionsäure können in dem Filtrate vom abgeschiedenen Schwefel noch Polythionsäuren nachgewiesen werden. Erwärmen der Lösung befördert die Zersetzung der Pentathionsäure. Schwefelsäure konnte unter den Zersetzungsprodukten nicht nachgewiesen werden, ebenso keine andere gelöste Schwefelverbindung, so dass angenommen werden muss, die Pentathionsäure zerfalle mit Schwefelwasserstoff schliesslich in Schwefel und Wasser. Diese Zerlegung erfolgt aber, wie bemerkt, äusserst langsam, und es ist viel Schwefelwasserstoff hierzu nothwendig. In der Praxis kommt daher dieser Process wenig in Betracht, weil enorme Mengen Schwefelwasserstoff nutzlos entweichen müssten und eine Zeitvergeudung stattfände, die zu den erhaltenen Resultaten in gar keinem Verhältnisse stände. Um das Verhalten der *Pentathionsäurelösung* gegen *Salzlösungen* zu prüfen, wurde dieselbe mit Lösungen von $CaCl_2$, $MgCl_2$, KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$ und mehreren anderen gelösten Substanzen im Ueberschusse versetzt und 3—4 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit zeigte sich nun, dass die Pentathionsäure nicht zersetzt wurde. Die *neutralen* Salzlösungen sind wirkungslos auf die Pentathionsäure. Ganz anders verhalten sich die *Carbonate* der Alkalien und Erdalkalien. Sie geben schliesslich dieselben Zersetzungsprodukte der Pentathionsäure, wie die entsprechenden Hydroxyde; nur erfolgt bei den Carbonaten die Zersetzung der Pentathionsäure in thioschwefelsaures Salz und in Polysulfuret neben Abscheidung von Schwefel langsamer und viel weniger energisch, als bei den Hydroxyden. Endlich entstehen auch Sulfate als letztes Zersetzungsprodukt. Wird eine Pentathionsäurelösung mit K_2CO_3, Na_2CO_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ versetzt, so scheidet sich sogleich Schwefel aus, wobei Tetrathionsäure entsteht. Beim längeren Stehen der Flüssigkeit oder rascher beim Kochen verschwindet der ausgeschiedene Schwefel wieder und es entstehen Polysulfurete. Das gebildete tetrathionsaure Alkali zerfällt nur sehr langsam. Wird ferner eine reine Pentathionsäurelösung mit gepulvertem $CaCO_3$ versetzt, so entsteht vor Allem unter Schwefelabscheidung tetrathionsaurer Kalk. Beim längeren Stehen, rascher wieder beim Erwärmen, entsteht Trithionsäure, endlich schwefelsaurer Kalk und abgeschiedener Schwefel. Wird der Versuch in der Art abgeändert, dass man in die Masse, nachdem $CaCO_3$ im Ueberschuss zugegeben wurde, H_2S einleitet, so wird der tetrathionsaure Kalk sogleich zerlegt. Es entsteht hauptsächlich thioschwefelsaurer Kalk. Im Filtrate kann durch kein Reagens eine der erwähnten Polythionsäuren nachgewiesen werden. Dasselbe findet statt, wenn man bei Gegenwart von $CaCO_3$ im Ueberschuss H_2S und SO_2 in wässeriger Lösung auf einander einwirken lässt in der Art, dass H_2S im Ueberschuss zur Wirkung gelangt. Die Verff. erklären sich diese für die Praxis wichtige Reaktion auf folgende Art. Es entsteht neben tetrathionsaurem Kalk Calciumsulfhydrat. Aus der Wechselwirkung zwischen diesen beiden entsteht thioschwefelsaurer Kalk und Schwefel

nach folgender Gleichung: $CaS_4O_6 + CaH_2S_2 = 2CaS_2O_3 + S$ $+ H_2S$. Dieselben Vorgänge finden statt, wenn man H_2S und S bei Gegenwart von Salzlösungen oder festem $CaCO_3$ *direkt* auf einand einwirken lässt. Unter allen Umständen entsteht $H_2S_5O_6$, eventu CaS_2O_3. Es ist daher die Ansicht unrichtig, dass die Salzlösungen d Bildung der Pentathionsäure verhindern. Nur durch eine lange a dauernde Einwirkung von H_2S in grossem Ueberschuss kann die Pent thionsäure weiter zersetzt werden, wie früher gezeigt wurde. Schaffn und Helbig geben aber in der betreffenden Patentschrift an, dass s stets mit einem Ueberschusse von SO_2 arbeiten, wegen der gefährlich Einwirkung des H_2S auf den menschlichen Organismus. Es entste daher bei diesem Processe um so sicherer Pentathionsäure. Verff. hab durch zahlreiche Versuche, die unter den verschiedensten Umständ angestellt wurden, constatirt, dass immer Pentathionsäure entsteht, d ohne jeden Einfluss auf die Abscheidung des Schwefels ist. Die Pent thionsäure übt daher nur auf das *quantitative Ausbringen* des Schwefel Einfluss. In dieser Hinsicht angestellte zahlreiche Versuche lehrten, dass in der Praxis genügende Wassermengen bei der gegenseitigen Einwirkung von SO_2 und H_2S anzuwenden seien. Physikalisch beachtenswerth ist die Thatsache, dass die Kalium- und Bariumsalze den Schwefel in plastischer Modifikation, während die Calcium-, Magnesium- und Natriumsalze denselben in der gewöhnlichen flockigen Form abscheiden. Die Ammonsalze fällen den Schwefel mit grauweisser Farbe. Die klaren Filtrate vom abgeschiedenen Schwefel enthielten nach allen Versuchen, selbst wenn man sie Tage lang stehen liess, Pentathionsäure in grösserer oder geringerer Menge. Durch diese und eine grosse Anzahl anderer Versuche (aus denen u. A. die Existenz der Pentathionsäure sich ergiebt), hinsichtlich deren auf die Originalabhandlung verwiesen sei, erzielt sich, dass bei der gegenseitigen Einwirkung von SO_2 und H_2S immer ein Theil des Schwefels in Form von Polythionsäuren hauptsächlich als Pentathionsäure oder bei Gegenwart von Carbonaten der Alkalien und der Erdalkalimetalle als unterschweflige Säure im Filtrate gelöst bleibt, wenn man auch Salzlösungen zum Ausfällen de Schwefels benutzt, dass also alle gegentheiligen Aussprüche unbegründe sind. Aus den Versuchen folgt ferner, dass das Entstehen der Penta thionsäure kein Hinderniss für die Abscheidung des Schwefels bildet und dass bei ihrer Gegenwart 86—94 Proc. S bequem ausgefäll werden können.

Die letzte Frage, aus welchem Grunde die *neutralen Salzlösunge* den fein vertheilten *Schwefel flockig und rasch ausscheiden*, suchten di Verff. durch eine Anzahl von Versuchen zu beantworten. Wir müsse uns begnügen, nur die Resultate anzugeben. Zum vollständigen Aus fällen des Schwefels braucht man von den verschiedenen Salzlösunge sehr verschiedene Mengen, welche Mengenverschiedenheit aber in keiner Verhältnisse zu den Molekulargewichten der verwendeten Salze steht Verff. fanden durch viele vergleichende Versuche, dass innerhalb ge

wisser Salzreihen, also z. B. bei den Chloriden, von jener Salzlösung eine geringere Menge zur Fällung des Schwefels nothwendig ist, welche bei gleichem procentischen Gehalte an Salz die grössere Dichte hat. Auffallender Weise lehrten die Versuche, dass die Einwirkung der Salzlösungen nicht nach stöchiometrischen Gesetzen erfolgt. Die Ursache des Ausgefälltwerdens des Schwefels durch Salzlösungen kann daher nur in einem *physikalischen* Vorgange liegen. Beobachtet man unter dem Mikroskop einen Tropfen der schwefelhaltigen Flüssigkeit, so bemerkt man in der Flüssigkeit kleine rundliche Körperchen, die sich nach dem Eintrocknen als ein Heer von durchsichtigen Bläschen erweisen. In dem Maasse, als man zu der Flüssigkeit eine Salzlösung bringt, verschwinden diese Bläschen, und es bildet die Substanz des Schwefels eine dichte flockige Masse, die nach dem Eintrocknen auf dem Deckgläschen eine körnige unregelmässige Form besitzt und undurchsichtig ist. Sobald alle Bläschen auf diese Art zerstört sind, so ist auch die ganze Masse des Schwefels in der gesammten Flüssigkeit flockig ausgeschieden, was mit freiem Auge leicht sichtbar ist. Das Mikroskop kann daher zur scharfen Erkennung des Endpunktes für das Zugeben der Salzlösungen benutzt werden. Aus diesen beobachteten Thatsachen ziehen die Verff. folgende Schlüsse: Die bei der Einwirkung des H_2S auf SO_2 abgeschiedene Substanz des Schwefels nimmt im Momente des Entstehens eine kugelige Form an und bildet Bläschen, welche in ihrem Innern dieselbe Flüssigkeit enthalten, in welcher sie sich selbst befinden. Sobald nun bei der Ausscheidung des Schwefels eine Salzlösung vorhanden ist, oder man eine Salzlösung zum abgeschiedenen Schwefel bringt, so wird die Gleichgewichtslage in Folge des Eintretens der Salzlösung in das Innere des Bläschens gestört, und die kleinsten Theilchen der Schwefelsubstanz, die ursprünglich in einer kugelförmigen Gleichgewichtslage waren, gruppiren sich zu einem körnigen, flockigen Haufwerk. Würden diese Bläschen eine zusammenhängende feste Schwefelmembran sein, so hätte man die Erscheinung der Diffusion, so aber haben sich die einzelnen kleinsten Theilchen zu einer Kugeloberfläche gruppirt und bilden scheinbar eine Membran, die in ihre kleinsten Theilchen zerfällt, sobald die Salzlösung zwischen ihr hindurchdringt und so die gegenseitige Anziehungssphäre verändert. In dem Momente ist die Kugelgestalt zerstört und die Atome treten näher zusammen, bilden dichtere Atomcomplexe, d. h. der Schwefel scheidet sich flockig aus. Dieses Verhalten lässt sich unter dem Mikroskop genau beobachten. Daher müssen jene Salze einer Reihe, z. B. der Chloride, die leichter, also mit grösserer Molekularbewegung diffundiren, daher eine grössere Dichte haben, den Schwefel rascher abscheiden, als die Salzlösungen derselben Reihe, die eine geringere Dichte besitzen. Dem ist auch wirklich so, und diese Thatsache steht ganz im Einklange mit den gewöhnlichen Diffusionserscheinungen. Die Verff. nahmen wahr, dass noch viele andere Salze in der besprochenen Art den Schwefel in seinem molekularen Zustande verändern, z. B. Lösungen von trithion-

saurem Kali, tetrathionsaurem Baryt, thioschwefelsaure Salze, kohlensauren Kalk enthaltender Quarzsand; ferner scheiden alle Mineralsäuren den Schwefel in flockiger, körniger Masse ab. Ganz anders verhalten sich die sogenannten organischen Körper, gleichgültig ob sie Krystalloidsubstanzen sind oder nicht. So scheiden z. B. die organischen Säuren, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure etc. den Schwefel nicht ab, während die Salze dieser Säuren, welche eine anorganische Base enthalten, den Schwefel ausfällen. Zucker und Glycerin fällen den Schwefel nicht. Die Verff. behalten sich vor, diese eigenthümliche und interessante Thatsache weiter zu verfolgen und glauben hierdurch neue Aufschlüsse über die Diffusionserscheinungen von Flüssigkeiten zu erhalten [1]. —

In Preussen [2]) wurde 1877 folgendes Quantum Schwefel producirt:

α) *Regenerirter Schwefel*	die Silesia	7013 Ctr.
	die Rhenania	9339 „
	Wocklum (Arnsberg) .	350 „
	Griesheim (Wiesbaden)	7000 „
		23,702 Ctr.
β) *Metallurgischer Schwefel*	Communion-Unterharzer-Hütten	267 „
		Sa. 23,969 Ctr.

Schwefelsäurefabrikation.

Cl. Winkler [3]) (in Freiberg) liess sich ein Verfahren zur Herstellung und Anwendung besonders wirksamer Contaktsubstanzen patentiren. (D. R. P. Nr. 4566 vom 21. Sept. 1878.) Das Verfahren beruht darauf, Edelmetalle oder Metalloxyde in feinster Zertheilung, und dabei so festhaftend auf eine indifferente Unterlage niederzuschlagen, „dass die Imprägnirung der Ausfärbung einer Gespinnstfaser in einem Färbebade annähernd gleichkommt". Als eigentliche Contaktsubstanz dient am besten Platin oder Iridium und Palladium, mit geringerem Erfolge können auch Eisenoxyd, Chromoxyd etc. verwendet werden. Zur indifferenten Unterlage eignen sich besonders Asbest, sodann Glas- oder Schlackenwolle, Bimstein, Kieselguhr, Thon, sowie, wenn bei Anwendung des Präparates keine

1) Für die Praxis nicht unwichtig ist folgende Thatsache: Giebt man zu der Flüssigkeit, welche den äusserst feinen Schwefel enthält, hartes Brunnenwasser, so fällt der Schwefel prachtvoll aus. Dasselbe scheidet den Schwefel leicht und vollkommen aus. Hätte daher Gossage bei seiner ursprünglichen Methode hartes Wasser dem Gasstrome von H_2S und SO_2 entgegenfliessen lassen, oder hätte er in seinen Thürmen kohlensauren Kalk haltige Steine aufgeschichtet, so hätte er reussirt. Man sieht hieraus, wie oft von scheinbaren Zufälligkeiten in der Praxis der Erfolg irgend einer Methode abhängt.

2) Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1878 XXVI 6. Lief. p. 230.

3) Cl. Winkler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 710; Dingl. Journ. 233 p. 142; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 263; Chem. Industrie 1879 Nr. 4 p. 137; Chem. Zeit. 1879 Nr. 15 p. 182.

höhere Temperatur erforderlich ist, Cellulose, Baumwolle, Meerschwämme etc. Man durchtränkt z. B. Asbest mit einer Auflösung von Platinchlorid, welche man vorher durch Natriumcarbonat alkalisch gemacht und der man eine zur Reduktion des Platins ausreichende Menge ameisensauren Natriums zugefügt hatte. Bei der Trocknung im Wasserbade scheidet sich das Platin in Form von Platinschwarz aus und schlägt sich fest auf der Faser nieder. Durch Waschen mit Wasser lassen sich dann alle anhaftenden Salze entfernen, ohne dass Platin mit fortgespült würde. Metalloxyde werden, da sie nur in höherer Temperatur Contaktwirkungen zeigen, ausschliesslich auf feuerbeständige Körper übertragen. — Die so hergestellten Contaktsubstanzen bewirken bei gewöhnlicher, resp. höherer Temperatur die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff resp. Chlor in freiem oder gebundenem Zustande, die Verbindung von schwefliger Säure mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid[1]) die Umwandlung des im Leuchtgase enthaltenen Schwefelkohlenstoffs in Schwefelwasserstoff, die Oxydation von Alkoholdämpfen etc. —

W. Stevens Squire[2]) (in London) erhielt auf einen Apparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid ein Patent (D. R. P. Nr. 4289 vom 3. März 1878). Ein mit hohlen Ziegeln gefüllter Thurm wird erhitzt, indem durch ein bewegliches Gasleitungsrohr eingeführtes Gas mit Luft, die durch zwei andere Zuleitungsröhren kommt, im unteren Theile des Thurmes verbrennt. Sobald der Kammerinhalt rothglühend geworden ist, werden die Luftzuleitungsröhren abgeschlossen und die bewegliche Gasröhre emporgeschoben. Alsdann wird durch eine Röhre im oberen Theile der Kammer trockener Dampf eingeblasen, bis derselbe unten in der seitlichen Oeffnung, in welche vorher das Gasrohr ragte, erscheint. Darauf wird auch diese geschlossen. In den jetzt allein mit Dampf gefüllten Apparat wird durch 2 Röhren am oberen Ende mittelst eines comprimirten Gasgemisches von Sauerstoff und schwefliger Säure durch eine Platinbrause concentrirte Schwefelsäure eingeführt. Die Zersetzungsprodukte derselben vertreiben den Dampf und gelangen in den Condensirapparat, zunächst in einen horizontalen Kanal, der in einer Bleipfanne steht, in welcher die Wärme der Gase Schwefelsäure concentrirt und von schwefliger Säure befreit. Die Gase steigen im Innern eines kleinen mit Koks gefüllten Bleithurms hinan und gelangen in Kühlröhren. Das in diesen condensirte Wasser wird abgeleitet, nachdem demselben durch einen heissen Gasstrom die schweflige Säure entzogen ist und fliesst in eine Bleipfanne oberhalb des horizontalen Kanals. Die abgekühlten Gase werden nun vollends in einem Koksthurm durch herabfliessende Schwefelsäure getrocknet; letztere gelangt in die Bleipfanne des Eintrittskanals, um dort concentrirt

1) Jahresbericht 1875 p. 296; 1877 p. 233.

2) W. Stevens Squire, Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 159; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 709; Dingl. Journ. 232 p. 143; Chem. Zeit. 1879 Nr. 15 p. 182.

zu werden und die schweflige Säure abzugeben. Das jetzt ganz trocken reine Gasgemisch von Sauerstoff und schwefliger Säure kommt nun weiter in den Wiedervereinigungsapparat, in welchem es zwischen Ziegelsteinen einen langen Weg zurückzulegen hat. Auf Vorsprüngen befindlicher, platinirter Asbest bewirkt die Bildung des Schwefelsäureanhydrids. Der mit einem Pyrometer versehene Apparat wird direkt erwärmt. Die Anhydriddämpfe gelangen in einen Thurm, in dem sie von stärkster Schwefelsäure, welche übereinander stehende Schalen eigenthümlicher Form passirt, absorbirt wird. Wenn die Temperatur der Zersetzungskammer so weit sinkt, dass die Zersetzung mangelhaft von statten geht, so wird die Operation unterbrochen, der Apparat wieder mit Dampf ausgespült und der Erwärmungsprocess wiederholt. — Das Verfahren der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch Erwärmen von wasserfreiem Natriumbisulfat mit wasserfreiem schwefelsauren Magnesium von J. Wolters[1]) (in Kalk bei Cöln), im vorigen Jahresberichte[2]) bereits kurz erwähnt, ist folgendes: Die Einwirkung beider Substanzen auf einander hat bei einer Temperatur zu geschehen, welche noch erheblich unter der Dunkelrothglut liegt; es bildet sich dann die Doppelverbindung der beiden Metalle und Schwefelsäureanhydrid wird frei. Statt der Natrium- kann die Kaliumverbindung und statt der Magnesiumverbindung auch die der übrigen sogenannten Vitriole ($RSO_4 + 7\ H_2O$) und des Calciums angewendet werden. Das Natriumbisulfat wird durch Erhitzen von Glaubersalz mit Schwefelsäure (doch wol die Rückstände von der Salpetersäuregewinnung? D. Red.) und das wasserfreie schwefelsaure Magnesium durch Erhitzen von Bittersalz dargestellt. Die fernere Arbeit besteht in der Vereinigung der genannten wasserfreien Verbindungen bei einer Temperatur, bei welcher die Alkaliverbindung eben flüssig ist, und darauf folgender etwas stärkerer Erhitzung der Masse, wobei das Anhydrid frei wird. Die resultirende Verbindung des schwefelsauren Natriums mit schwefelsaurem Magnesium wird nach bekanntem Verfahren auf wässerigem Wege getrennt, um stets von neuem benutzt zu werden. Nach einem Zusatzpatente (D. R. P. Nr. 6091 vom 13. Oct. 1878) wird der nach der Destillation von Natriumbisulfat mit Magnesiumsulfat verbleibende Verbindung der neutralen Salze nicht mehr durch Krystallisation in die Bestandtheile getrennt, sondern ohne weiteres durch Mühlen zerkleinert, dann das Pulver mit Schwefelsäure gemischt, durch Erhitzen das Wasser entfernt, und darauf durch stärkeres Erhitzen das Anhydrid abdestillirt. Es ist bei dieser Form des Verfahrens zweckmässig, nicht 1 Aequivalent Säure auf 1 Aequivalent Salze, sondern 1 Aequivalent Säure auf 2 Aequi-

1) J. Wolters, Chem. Industrie 1878 Nr. 10 p. 329; 1879 Nr. 7 p. 234; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1221; Dingl. Journ. 233 p. 429; Industrie-Blätter 1878 Nr. 48 p. 442; Chem. Zeit. 1879 Nr. 8 p. 89; 27 p. 368; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 502.

2) Jahresbericht 1878 p. 316.

valente Salze anzuwenden, da sonst die Hälfte der Säure wasserhaltig fortgeht. Nach dem beobachteten Verlauf der Reaktion ist anzunehmen, dass sich zu Anfang der Erhitzung eine Verbindung von 1 Mol. Natriumsulfat mit 2 Mol. Magnesiumsulfat bildet, $SO_4Na_2 + 2\ (SO_4Mg)$ und dass durch diese Verbindung erst bei stärkerem Erhitzen das noch vorhandene Natriumbisulfat zersetzt wird und unter Entweichen von Anhydrid das Doppelsalz $\begin{matrix} & Na \\ SO_4 & \\ & Mg \\ SO_4 & \\ & Na \end{matrix}$ entsteht. — R. Messel (in Silvertown) und W. Majers[1]) (in Schlebusch) haben ein Patent (E. P. Nr. 1201 vom 26. März 1878) auf ein Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäuremonohydrat erhalten, welches darin besteht, dass sie einmal die Verbrennungsprodukte von Pyriten durch concentrirte Schwefelsäure leiten, um darin enthaltenes Schwefelsäureanhydrid fortzunehmen, oder die genannten Gase zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid benutzten (nach der im Jahre 1875 von Winkler und Messel und Squire aufgefundenen Methode) und dieses in Vitriolöl leiten. —

Max Liebig[2]) empfiehlt die Injektion von zerstäubter Salpetersäure in die Schwefelsäurekammern[3]). In der Schwefelsäurefabrik des Märkisch-Westfälischen Bergwerksvereins zu Letmathe wird durch einen Dampfstrahl aus einem Glasrohr zutröpfelnde Salpetersäure unter oder neben dem Eintritt der Röstgase in die Kammer geblasen, mit bestem Erfolg. Bei Inbetriebsetzung eines Systems ist der Betrieb in wenig Stunden normal, Vorkammern werden entbehrlich und in der Hauptkammer zeigt sich keine nitrose Bodensäure. — Neuerungen in der Fabrikation der Schwefelsäure liess sich W. J. Blinkhorn[4]) (in St. Helens) patentiren (E. P. Nr. 1084 vom 19. März 1878). Der Patentinhaber lässt eine wässrige Natriumnitratlösung von ungefähr 70° Tw. in regelmässigen Strahlen auf Schwefelsäure fliessen, die sich in einem erwärmten Gefässe befindet. Die aus dem Röstofen kommenden schwefligsauren Gase dienen zur Erwärmung der Säure. Die sich entwickelnden salpetrigen Dämpfe kommen in den Kammern mit der schwefligen Säure in Berührung. Die in dem Säuregefäss enstandene Lösung von Sulfaten wird von Zeit zu Zeit abgelassen. —

G. Lunge[5]) hat seine Untersuchungen über salpetrige

---

1) R. Messel und W. Majers, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 860; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 158; Dingl. Journ. 233 p. 143.

2) Max Liebig, Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1879 Nr. 12; Dingl. Journ. 233 p. 61; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 23 p. 207.

3) Jahresbericht 1877 p. 281.

4) W. J. Blinkhorn, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 394; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 84.

5) G. Lunge, Dingl. Journ. 233 p. 63 und 155; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1058, 1641; Chem. Industrie 1879 Juni Nr. 6 p. 206; 9 p. 310; Chem. Zeit. 1879 Nr. 22 p. 287.

Säure und Untersalpetersäure[1]) fortgesetzt. Die durch diese Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen, welche allerdings zum grossen Theile nicht neu sind, sondern nur die älteren Arbeiten, namentlich von Cl. Winkler und R. Weber, auf Grund von bis dahin fehlenden *quantitativen* Versuchen bestätigen, zum Theil aber doch diese Arbeiten durch neue Resultate ergänzen und einige zwischen ihnen vorhandene anscheinende Widersprüche aufklären. 1) Die Untersalpetersäure kann als solche in Berührung mit Schwefelsäure nicht bestehen, sondern zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit einem Theile der Schwefelsäure sofort Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystalle) giebt und Salpetersäure, welche sich als solche auflöst. Dies wird durch folgende einfache Gleichung versinnlicht: $N_2O_4 + SO_2(OH)_2 = SO_2.OH.ONO + HNO_3$. 2) Die Nitrosylschwefelsäure löst sich in der überschüssigen Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, jedoch nur bis zu einer bestimmten Grenze, welche man als Sättigungscapacität der Schwefelsäure für Nitrosylschwefelsäure bezeichnen kann, und welche um so höher liegt, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Diese Grenze ist z. B. für Säure von 1,84 specifischem Gewicht bei einem Gehalte von 55,34 Milligrm. N_2O_3 = 185 Milligrm. $SO_2.OH.NO_2$ auf 1 Cubikcentim. noch nicht erreicht. 3) Ueber diese Grenze hinaus macht sich zunächst eine gelbliche Farbe bemerklich, welche natürlich bei stärkeren Schwefelsäuren erst bei viel höherem Gehalte an Nitrosylschwefelsäure eintritt; also z. B. bei Säure von 1,887 specifischem Gewicht, welche auf 1 Cubikcentim. 147 Milligrm. N_2O_3 = 372 Milligrm. $SO_2.OH.NO_2$ enthält, aber auch schon bei Säure von 1,706 specifischem Gewicht, welche auf 1 Cubikcentim. 56,7 Milligrm. N_2O_3 = 190 Milligrm. $SO_2.OH.NO_2$ enthält. Da auch solche Säuren bei längerem Kochen farblos werden, so scheint der Ueberschuss von Nitrosylschwefelsäure einigermaassen lose gebunden zu sein; die Temperatur des Wasserbades scheint ihn jedoch noch nicht zu beeinflussen. 4) Der von Cl. Winkler beobachtete Zustand, wo eine Mischung von 66°-Schwefelsäure und Untersalpetersäure schon in der Kälte gelbrothe Farbe zeigte, rothe Dämpfe ausstiess und beim Erwärmen stürmische Entwicklung von gasförmiger Untersalpetersäure stattfand, wo man also noch unveränderte Untersalpetersäure annehmen muss, tritt augenscheinlich erst ein, wenn das Gemenge *weit* mehr Untersalpetersäure enthält, als das stärkste von dem Verf. hergestellte, oder je in der Schwefelsäurefabrikation vorkommende. Die vielen Versuche mit längerem Erwärmen im Wasserbade beweisen mit Sicherheit die Abwesenheit von freier Untersalpetersäure. In verdünnten Säuren ist diese noch weniger anzunehmen. 5) Alle Nitrosen, d. h. Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystallen) in Schwefelsäure, gleichgültig, ob sie daneben Salpetersäure enthalten oder nicht, nehmen beim Erwärmen weit unter ihrem Siede-

---

1) Jahresbericht 1877 p. 314; 1878 p. 318 und 319.

punkt eine goldgelbe oder noch dunkler gelbe Farbe an, werden aber beim Erkalten wieder farblos. Diesen Farbenwechsel kann man beliebig oft wiederholen; er deutet kaum auf eine Lockerung der Verbindung hin, da ja diese auch bei viel höherer Temperatur grosse Beständigkeit zeigt, sondern lässt sich wol eher mit der Intensitätserhöhung der Farbe von Eisenchlorid beim Erwärmen vergleichen. 6) Die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung ist selbst beim Siedepunkt der Schwefelsäure sehr gross, wenn die Concentration der letzteren nicht unter 1,70 specifischem Gewicht fällt. Es geht zwar beim Kochen stets Stickstoff verloren, und zwar um so mehr, je weniger concentrirt die Säure ist; aber wenn man in der Art kocht, dass die entweichenden Dämpfe sich nicht condensiren und zurückfliessen können, so findet man selbst bei Säure von 1,65 specifischem Gewicht noch Nitrosylschwefelsäure im Rückstand. Wenn aber die Dämpfe condensirt werden und zurückfliessen, so tritt bei Säuren von 1,80 an und in steigendem Maasse bei zunehmender Verdünnung, wo das Condensat höchst verdünnte Säure oder selbst reines Wasser ist, ein bedeutender Verlust durch Denitrirung ein. 7) Bis zu einer Concentration von 1,65 specifischem Gewicht herab ist die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu salpetriger Säure, d. i. das Bestreben zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure so gross, dass die daneben vorhandene Salpetersäure, sei sie als solche zugesetzt oder durch Zerlegung von Untersalpetersäure entstanden, beim Kochen unter Sauerstoffabgabe reducirt und zur Bildung von nitroser Schwefelsäure verwendet wird. Bei Säure von 1,71 specifischem Gewicht und stärkeren findet diese Umwandlung schon nach kurzem Kochen fast vollständig statt, bei 1,65 specifischem Gewicht nur noch unvollständig. 8) Unter 1,65 specifischem Gewichte ist die Nitrosylschwefelsäure schon so wenig beständig, dass z. B. aus Säure von 1,6 specifischem Gewicht etwas davon (allerdings nur wenige Procente) beim Erwärmen im Wasserbad und das meiste, aber nicht alles, bei kurzem Kochen fortgeht. Bei Säure von 1,5 specifischem Gewichte tritt augenscheinlich schon in der Kälte theilweise Zersetzung der zugesetzten salpetrigen Säure unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxyd ein; aber bei einstündigem Erwärmen im Wasserbad bleiben doch noch erhebliche Mengen der Nitrosylschwefelsäure unzersetzt, während ein anderer Theil in Salpetersäure übergegangen ist. Beim Kochen geht erstere völlig verloren. In Folge der sehr geringen Sättigungscapacität einer Schwefelsäure von 1,5 specifischem Gewicht für Nitrosylschwefelsäure ist neben dieser in der Kälte jedenfalls schon freie salpetrige Säure anwesend. Bei noch schwächeren Säuren tritt dies natürlich in erhöhtem Maass ein; es ist jedoch wahrscheinlich, dass selbst sehr verdünnte Schwefelsäure in der Kälte noch ein wenig Nitrosylschwefelsäure enthalten kann, wenn reducirende Einflüsse abwesend sind. 9) Die neben der Nitrosylschwefelsäure vorhandene Salpetersäure bleibt auch in verdünnten Säuren (von 1,5 specifischem Gewicht und darunter) selbst bei längerem Kochen noch grossentheils

in der Flüssigkeit zurück. Wenn also die Nitrosen aus dem Gay-Lussac'schen Absorptionsthurme der Schwefelsäurefabriken durch fehlerhaften Betrieb neben salpetriger Säure auch Salpetersäure enthalten, so ist an eine vollständige Denitrirung derselben durch heisses Wasser oder Dampf, wobei man wol nie unter 48° B. = 1,5 specifischem Gewicht geht, nicht zu denken; diese ist nur durch reducirende Agentien möglich, also im Grossen durch schweflige Säure im Gloverthurm, im Kleinen durch Quecksilber im Nitrometer. Man kann in letzterem recht deutlich sehen, wie viel schwieriger und langsamer auch hier die Denitrirung erfolgt, wenn Salpetersäure zugegen ist. 10) Das Bestreben zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure ist so stark, dass selbst bei sehr grosser gleichzeitiger Zufuhr von Luft, also von Sauerstoff, beim Einleiten von salpetriger Säure, ebenso wie bei demjenigen von Stickoxyd, in Schwefelsäure sich keine Oxydation zu N_2O_4 oder HNO_3 wahrnehmen lässt. 11) Salpetrige Säure lässt sich durch Natronlauge nicht ohne Verlust absorbiren, weil dabei eine theilweise Spaltung in Salpetersäure und Stickoxyd stattfindet. 12) Die violette Färbung, welche sich bei der Einwirkung reducirender Agentien auf nitrose Säure zeigt, rührt von einer Auflösung von Stickoxyd in solcher Säure her und ist möglicherweise einer sehr unbeständigen Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, welche zwischen NO und N_2O_3 steht, zuzuschreiben. —

Ueber die Salpetersäureverluste bei der Schwefelsäurefabrikation ist auch im Jahre 1878 eine Anzahl Arbeiten erschienen. So hat u. A. F. Hurter[1]) aus Anlass seiner vor einiger Zeit[2]) mit Lunge geführten längeren Discussion über die Ursache der Salpetersäureverluste bei der Schwefelsäurefabrikation den Gegenstand weiter experimentell verfolgt und zwar sowol durch Untersuchung der Kammergase in den Werken von Gaskell, Deakon & Co., wie auch in denen anderer grösserer englischer Schwefelsäurefabriken. Die Proben sind in allen Fällen durch continuirlich wirkende Aspiratoren gezogen und nach derselben Methode untersucht worden. Er kommt auf Grund dieser Untersuchungen zu dem Resultat, dass wesentlich zwischen mechanischen und chemischen Verlusten zu unterscheiden ist. Zu ersteren gehören alle durch undichte Stellen, durch unvollkommene Denitrirung der Schwefelsäure und die austretenden Gase herbeigeführten Salpetersäureverluste und zu letzteren die auf Reduktion der Salpetergase zu Oxydul und Stickstoff zurückzuführenden Verluste. Zur Ermittelung der durch die Austrittsgase dem System entzogenen Salpetersäure wurde der mittlere Sauerstoffgehalt, der den Gay-Lussac-Thurm verlassenden Gase ermittelt, er betrug 10 Proc., und so auch die Durchschnittsmenge des in die Kammern eingeführten Natriumnitrates. Sie betrug 4 Proc. von dem in die Kammern übertretenden Schwefel. Das Resultat von 7 in verschiedenen Werken in der Weise geführten Unter-

1) F. Hurter, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1012 p. 170; 1018 p. 237; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 156.
2) Jahresbericht 1878 p. 321.

suchungen führte zu einem auf diese Quelle zurückführenden Verlust von 10,5 Proc. des überhaupt angewandten Nitrates. Der Verlust an Salpetersäureanhydrid durch unvollkommene Denitrirung ist, wie allgemein bekannt, ein sehr geringer. Davis führt an, dass dieser Verlust bei nicht vollkommen denitrirtem Vitriolöl 10—15 Proc. des angewandten Nitrates erreichen kann. In der Fabrik von Gaskell etc. belief er sich kaum auf 6 Proc. Aus den Analysen Mactear's über die Schwefelsäure des Glover-Thurms errechnet sich ein Verlust von 2 Proc. und Davis findet nur Spuren in der Glover-Thurm-Schwefelsäure. Der Verf. nimmt den Verlust, um ihn nicht bei der späteren Rechnung des chemischen Verlustes zu klein zu greifen, zu 10 Proc. an. Der durch Undichtigkeiten des Apparates herbeigeführte Salpeterverlust ist direkt nicht zu schätzen. Der Gesammtverlust an Schwefel überschreitet nicht 10 Proc. und der grössere Theil hiervon entweicht mit den Austrittsgasen durch den Schlot und von den Kilns aus in die Luft, während der durch die undichten Stellen der Kammer verursachte Verlust als nur sehr gering anzusehen ist, woraus sich ergiebt, dass der auf demselben Wege mögliche Verlust an Salpetersäure gleichfalls nur sehr gering sein kann. Der Verf. nimmt hier den eintretenden Verlust zu 5 Proc. des angewandten Nitrates an. Der chemische Verlust könnte im Glover-Thurm, in den Kammern und nach den Erfahrungen von Davis auch im Gay-Lussac-Thurm zu suchen sein. Der Verlust an Salpeter in den Kammern, die nicht mit dem Gay-Lussac- und Glover-Thurm versehen sind, scheint nach den Untersuchungen von Davis 10—15 Proc. zu erreichen; aber angenommen, er erreichte 20 Proc. für Systeme von Kammern, die mit den genannten Thürmen arbeiten, so findet man Folgendes: Der sehr hoch gegriffene Gesammtverlust erreicht 45 Proc., so dass noch 55 Proc. lediglich durch die im Glover- und Gay-Lussac-Thurm vorgehenden Processe verloren gehen müssen. Die von Davis versuchte Erklärung dieses Verlustes durch Reduktion der arsenigen Säure durch die salpetrige Säure innerhalb des Gay-Lussac-Thurm hält Hurter für nicht zulässig, weil die vorausgesetzte Reaktion bei der im Thurm herrschenden Temperatur überhaupt nicht eintritt und geringe Mengen etwa gebildeten Stickoxydes leicht durch den vorhandenen Sauerstoffüberschuss wieder höher oxydirt würden. Die Anwesenheit von Arsensäure in der Schwefelsäure des Gay-Lussac-Thurms lasse sich auf andere als die von Davis angenommene Weise erklären. Es bleibt hiernach nur übrig, die chemische Ursache für den Salpeterverlust im Glover-Thurm zu suchen und hält der Verf. es für misslich, wenn die Fabrikanten sich angesichts dieser Verhältnisse einer nicht zu rechtfertigenden Sicherheit hingeben. —

Nach J. Mactear[1]) haben die letzten Veröffentlichungen über den Salpetersäureverlust über diesen Gegenstand zwar Manches

1) James Mactear, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1018 p. 232; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 193.

aufgeklärt, doch bleibt nach Ansicht des Verf. noch viel in Ungewissheit. Es wäre zweckmässig, wenn alle einschlägigen Beobachtungen zur Veröffentlichung kämen, damit so hinlängliches Material zu einem Vergleich und zu endgültigen Schlüssen gewonnen würde. Der Verf. bringt nun seinerseits das ihm zur Verfügung stehende Material in eingehender Weise zur Veröffentlichung. Es werden zunächst diejenigen Verluste an Salpetersäure, welche auf den Austritt stickstoffhaltiger Gase in die Atmosphäre zurückzuführen sind, geschieden von denen, welche auf Kosten der in den Kammern verbrauchten Säure kommen, mögen dieselben mit Gloverthurm verbunden sein oder nicht. Wenn man nun die Menge der stickstoffhaltigen Verbindungen, welche mit den Austrittsgasen weggehen und die durch kaustische Soda absorbirt werden können, und ferner die in der gebrauchten Säure enthaltenen Stickstoffverbindungen zusammennimmt, so zeigt sich, dass ihre Summe noch weit gegen die thatsächlich verbrauchte Menge von Salpetersäure zurückbleibt. Bei den vorgenommenen Untersuchungen der Austrittsgase auf ihren Gehalt an Stickstoffverbindungen entnahm man dem Gasstrom durch eine gleichmässige, während 24 Stunden wirkende Aspiration eine Durchschnittsprobe. In der Absorptionsflüssigkeit, welche der aspirirte Gasstrom durchzog, bestimmte man hierauf den Stickstoff unter Anwendung von Zink und Eisen und Destillation mit Aetznatron. Diese täglichen Untersuchungen wurden controlirt durch solche, welche über die ganze Woche hin sich erstreckten, in den meisten Fällen aber in ihren Resultaten als zuverlässig erkannt. Die so gewonnenen, in einer Tabelle mitgetheilten Zahlen zeigen nun, dass der nicht nachzuweisende Verlust an Salpetersäure nie unter 50 Proc. des gebrauchten Salpeters beträgt, und dass er in einem Fall sogar 90 Proc. des gebrauchten Salpeters erreicht. Die Versuche waren an 7 Kammer-Systemen durchgeführt worden, die alle mit Gay-Lussac-Thurm und, mit Ausnahme von einem, auch mit dem Gloverthurm versehen waren. Im Allgemeinen zeigte sich dieser durch die Analyse nicht nachzuweisende Salpeterverlust um so höher, je grösser der auf Schwefel berechnete Procentsatz an verbrauchtem Salpeter war, doch ist aus diesen Resultaten der Sitz der Verlustquelle nicht zu entdecken. Der Verf. bemüht sich, denselben in folgenden Richtungen zu suchen: a) zunächst in der Zersetzung, welche die Salpetergase noch vor dem Eintritt in den Gloverthurm unter der Einwirkung der heissen Kilngase eingehen; b) auf dem Wege durch den Gloverthurm; c) auf dem Wege durch die Reihe der Condensationsapparate (die Vitriolkammern). Doch trugen die gewonnenen Resultate einen durchgängig negativen Charakter. Auch mit Kammern, welche ohne Gloverthurm arbeiten, wurden Versuche angestellt. Man brachte hier, während der ganzen Versuchsdauer, den Salpeter in einem grossen Gefäss an das Ende der Kilnreihe, so dass er von der Gesammtmenge der schwefelsauren Gase vor dem Uebertritt in die Kammern überströmt wurde. Bei einem zweiten Versuch vertheilte man Salpeter in kleinere Töpfe, die man, wie dies

in der Regel zu geschehen pflegt, auf die brennende Pyritmasse in die Kiln's brachte, doch wurde hier kein erheblich grösserer Verlust an Salpeter als im ersteren Falle beobachtet, denn er betrug in diesem Falle 5,44 Th. Salpeter auf je 100 Th. Schwefel, und im zweiten Falle, wo die in Töpfe vertheilte Salpetermasse in den Kiln's selbst einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt war, 5,63 Th. Die geringe Differenz aber liegt innerhalb der Versuchsgrenzen. Der Verf. ist geneigt, die zwischen den Kiesbrennern und dem Gay-Lussac-Thurm liegende Verlustquelle in einer in den Kammern selbst sich vollziehenden Reduktion der nitrosen Verbindungen zu suchen, und wenn der Gloverthurm angewandt wird, in beiden zugleich. Mactear schliesst aus seinem Versuche weiter, dass da, wo Gloverthürme angewendet werden, der Salpeterverlust kein grösserer wird. Er scheint im Gegentheil kleiner zu sein, denn er erreicht in diesem Falle nur 3,5 Proc. des verbrannten Schwefels, im ersteren aber 5,44 und 5,63 Proc. Er glaubt, dass die Regelmässigkeit, mit der die Salpetersäuredämpfe in die Kammern übertreten, für den normalen Verlauf der Reaktion wesentlich bestimmend ist. — G. Lunge[1]) führt in einer Erwiderung auf die Hurter'schen Betrachtungen unter anderem aus, dass Hurter sich bezüglich seiner Annahmen über die Salpetersäureverluste im Gay-Lussac-Thurm nicht nur mit den Erfahrungen von Davis, sondern auch mit den sorgfältig geführten Untersuchungen von H. Hjelt in Widerspruch befände. Auch der weiteren Annahme, dass Salpetersäure als solche sich nicht in den Austrittsgasen finden könnte, schliesst sich Lunge nicht an, denn es komme vor, dass selbst bei überschüssigem Sauerstoff in diesen Gasen das Gas innerhalb der Austrittsröhre farblos erscheine und an der Mündung des Thurmes doch gelbrothe Dämpfe auftreten, was in der unvollkommenen Mischung der Gase innerhalb des Thurmes begründet sei. Besonders fehlerhaft sei ferner die Annahme, dass der chemische Salpeterverlust innerhalb der Kammern nicht 20 Proc. des eingeführten Salpeters übersteige, was Lunge unter Berufung auf seine früheren Veröffentlichungen des Näheren ausführt. Zugleich zeigt er wie früher, dass die bisher beobachteten Verluste hauptsächlich auf die Processe der Kammern und nicht auf die im Gloverthurm zurückzuführen seien. An der weiteren Discussion, die sich aus der angeregten Frage entwickelt, betheiligen sich in theils gegen G. Lunge, theils gegen Hurter und Mactear gerichteten Angriffen und darauf ergehende Erwiderungen Hurter[2]), Davis[3]), G. Lunge[4]), E. Jackson[5]) und John Cox[6]) (in der chemischen Fabrik Colombia zu Mülheim a/Rh.). —

1) G. Lunge, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1014 p. 193; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 194.
2) Hurter, Chemic. News XXXIX Nr. 1015 p. 205; 1016 p. 215.
3) Davis, ibid. XXXIX Nr. 1016 p. 206.
4) G. Lunge, ibid. XXXIX Nr. 1018 p. 237.
5) E. Jackson, ibid. XXXIX Nr. 1017 p. 227.
6) John Cox, ibid. XXXIX Nr. 1019 p. 249.

G. Lunge[1]) berechnete und veröffentlichte Tabellen zur Reduktion eines Gasvolums auf Normaltemperatur und Barometerstand, insbesondere für den Gebrauch des Nitrometers[2]). Die grosse Bequemlichkeit und Genauigkeit der Bestimmung der Säuren des Stickstoffes mittelst Quecksilber im Nitrometer hat nur die eine Unbequemlichkeit, dass man jede Bestimmung auf Normalverhältnisse umrechnen muss, um den Gehalt an salpetriger oder Salpetersäure zu erfahren. Um diese Arbeit zu vereinfachen, hat Verf. Tabellen berechnet 1) für die Reduktion eines gefundenen Gasvolums auf die Temperatur von 0°: 2) für die Reduktion der gefundenen Volume auf 760 Millim.: 3) für die Berechnung des auf 0° und 760 Millim. reducirten Stickoxydgases auf Verbindungen des Stickstoffes: N, NO, N_2O_3, N_2O_5, NO_3H, NO_3K, NO_3Na. Ferner beschreibt Verf. einige Abänderungen am Nitrometer, die bei den neuen, von Kramer in Zürich und E. Leybold's Nachfolger in Köln gelieferten Apparaten schon zu finden sind. —

Lavender, Richards und Williams[3]) liessen sich die Verwerthung der Abfallschwefelsäure (E. P. Nr. 3182 vom 12. August 1878) patentiren. Bei der Herstellung von verzinntem Eisenblech wurde die zum Abbeizen der Blechplatten vor dem Ueberziehen mit Zinn benutzte Schwefelsäure bis jetzt nur in geringem Maasse oder gar nicht wiedergewonnen. Die Patentinhaber filtriren dieserhalb die zu obigem Zwecke benutzte Schwefelsäure durch ein hölzernes Gefäss mit durchbohrtem, falschem Boden, auf den erst eine Schicht ungesponnenen Hanfes, sodann eine Schicht Sägestaub und schliesslich noch eine Schicht ungesponnenen Hanfes gelegt ist. Die filtrirte Flüssigkeit wird in ein hölzernes oder mit Blei ausgeschlagenes V-förmiges Gefäss gebracht und mittelst überhitzten Dampfes von etwa 318—372° C. verdampft, bis das ganze Wasser ausgetrieben ist und nur wasserfreies Eisensulfat zurückbleibt. Das gepulverte Eisensulfat wird in flachen Pfannen in Retorten gebracht und erhitzt. Die entstehenden schwefligsauren Dämpfe werden in Bleikammern geleitet und zur Schwefelsäurefabrikation benutzt. Das zurückbleibende Eisenoxyd wird als Farbstoff oder zum Poliren von Metall und Glas benutzt. —

Fr. Curtius[4]) (zu Duisburg a/Rh.) bespricht in einer längeren Auseinandersetzung (mit Bezug auf die Angaben in G. Lunge's Handbuch der Sodaindustrie) den Produktionspreis der Schwefelsäure. G. Lunge[5]) giebt hierzu erläuternde Bemerkungen. Beide Arbeiten sind überaus wichtige Beiträge zur Kenntniss der Betriebs-

1) G. Lunge, Dingl. Journ. 231 p. 522; Chem. Centralbl. 1879 p. 346.
2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 318 und 319.
3) Lavender, Richards und Williams, Chem. Zeit. 1879 Nr. 33 p. 463.
4) Fr. Curtius, Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 187.
5) G. Lunge, Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 223.

resultate der Schwefelsäurefabrikation. — Aimé Girard[1]) erstattete einen Bericht über das Verfahren von F. Kuhlmann jun. zur Ermittelung der Zusammensetzung und des Volumens der durch den Fabrikschornstein entweichenden Gase. F. Kuhlmann jun.[2]) veröffentlichte eine Abhandlung über die Condensation der sauren Dämpfe (und über den Zug der Schlöte). —

F. Kuhlmann *fils*[3]) (in Lille) veröffentlichte seine seit einiger Zeit angewendeten und bewährten Methoden zum Transport von Schwefelsäure, Salzsäure, flüssigem Chlorkalk u. s. w. (Siehe unter „*Literatur*".) Robert Hasenclever[4]) veröffentlichte eine kritische Arbeit über die Beschädigung der Vegetation durch saure Gase, die das Beste und Ausführlichste ist, was über diesen Gegenstand bis auf den heutigen Tag geschrieben wurde. Die Abhandlung ist auch als besondere Brochüre ausgegeben worden (siehe unter „*Literatur*").

Anhang: M. W. Spring[5]) bestreitet die Existenz der Pentathionsäure. Bereits im Jahre 1874 hat der Verf. versucht, durch Behandlung mit Natriumamalgam den Polythionsäuren Sauerstoff zu entziehen, um so vielleicht eine ihnen parallele Reihe neuer Verbindungen aufzufinden. Der erwünschte Erfolg trat nicht ein, wohl aber ergaben die in Lösung angewandten Kalisalze der Tetra-, Tri- und Dithionsäure hierbei folgende Spaltung:

$$KO_3SS.SSO_3K + Na_2 = 2\,KO_3S.SNa$$
$$KO_3S.SSO_3K + Na_2 = KO_3SNa + KO_3SSNa$$
$$KO_3S.SO_3K + Na_2 = 2\,KO_3SNa$$

Das Kaliumthiosulfat ergab:

$$KO_3S.SK + Na = KO_3SNa = NaSK.$$

Um diese Versuche auch auf die Pentathionsäure auszudehnen, suchte er diese nach den dafür angegebenen Methoden darzustellen, doch ergab die Analyse der so erhaltenen Produkte immer ein Resultat, das ihm nicht erlaubte, auch nur einen Bruchtheil jener Verbindung darin anzunehmen. So kam er dazu, die darüber erschienenen Arbeiten einer Prüfung zu unterziehen, welche ihn zu dem Resultate führte, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure nicht Pentathionsäure:

$$5\,SO_2 + 5\,H_2S = S_5O_5 + 5\,H_2O + 5\,S,$$

sondern zunächst Thioschwefelsäure entsteht, die ihrerseits durch das

1) Bullet. de la soc. d'encouragement 1879 Févr. p. 68—71.

2) F. Kuhlmann, Bullet. de la soc. d'encouragement 1879 Févr. p. 71—75.

3) Bullet. de la soc. d'encouragement 1879 Mai p. 230; Chemic. News 1878 XL Nr. 1024 p. 22.

4) Robert Hasenclever, Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 225; 8. p. 275.

5) M. W. Spring, Bullet. de l'Acad. royale de Belgique (2) XLV Nr. 5; Archiv der Pharm. XI Nr. 4 p. 334; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 19 p. 236; Chem. Centralbl. 1879 p. 386.

Anhydrid der schwefligen Säure bei ihrer Bildung sofort zu Tetrathionsäure oxydirt wird:

$$1.\ SO_2 + H_2O + S = H_2S_2O_3$$
$$2.\ SO_2 + 2\,H_2S_2O_3 = H_2SO_2 + H_2S_4O_6.$$

Hiernach würde also H_2S bei dieser Reaktion unwesentlich sein und durch S ersetzt werden können, was auch gelang. — Andere Versuche, die Pentathionsäure durch Einwirkung von SCl_2 auf eine Lösung von SO_2 darzustellen (Fordos und Gélis), führten ebenfalls nur zur Tetrathionsäure. — E. Pfeiffer[1]) bemerkt, indem er die vorstehende Arbeit von Spring bespricht, dass über die von diesem erhaltenen Resultate insofern noch gewichtige Bedenken übrig bleiben, als Spring die Arbeit Ludwig's über die Pentathionsäure[2]) nicht gekannt hat, und deshalb auch mehrere Thatsachen, die für die Existenz dieser Säure sprechen, nicht berücksichtigen konnte. — Joh. Stingl und Th. Morawski[3]) fanden bei ihrer gründlichen Arbeit über die Schwefelregeneration nach dem Verfahren von v. Schaffner und Helbig[4]), dass die Behauptung Spring's bezüglich der Nichtexistenz der Pentathionsäure nicht haltbar sei. —

Literatur.

1) α) Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige für Theorie und Praxis von G. Lunge. In zwei Bänden. *Erster Band.* Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. (Zugleich als dritte Lieferung der ersten Gruppe des zweiten Bandes von Bolley-Birnbaum's Handbuch der chemischen Technologie.) Braunschweig 1879. Fr. Vieweg und Sohn.

β) Traité de la Fabrication de la Soude et de ses Branches collatérales. Edition française. Par G. Lunge et J. Naville. Tome prémier: Acide sulfurique. Avec 312 Figures dans le Texte et 7 Planches hors Texte. Paris 1879. G. Masson.

γ) A Theoretical and Practical Treatise on the Manufacture of Sulphuric Acid and Alkali with the Collateral Branches. By G. Lunge, Ph. D., F. C. S. Vol. I. London 1879. J. Van Voorst.

In dem vorliegenden *ersten* Theile seines Handbuches der Soda-Industrie bringt der Verf. die chemische Technologie der Schwefelsäure theoretisch und praktisch in grosser Vollständigkeit und dabei in den meisten Fällen auf eigne wissenschaftliche Arbeiten und Erfahrungen als ausübender Fabrikant sich stützend. Es hiesse fürwahr Eulen nach Athen tragen, wollte man über

1) E. Pfeiffer, Archiv der Pharm. 1879 XI p. 343; Chem. Centralbl. 1879 p. 386.

2) Vergl. Archiv der Pharm. 1847 (2) LI p. 259; Pharm. Centralbl. 1847 p. 697.

3) D. Jahresbericht p. 280.

4) Jahresbericht 1878 p. 419.

Lunge's Werk, welches seit seinem Erscheinen von der öffentlichen Meinung in der Praxis der Schwefelsäurefabrikation wie von den Forschern auf theoretischem Gebiete als ein Meisterwerk ersten Ranges bezeichnet worden ist und bereits der internationalen Literatur angehört, ausführliche Referate und empfehlende Worte schreiben. Es genüge zu bemerken, dass notorisch bisher kein Werk über Fabrikation der Schwefelsäure existirte, was in Bezug auf Zuverlässigkeit und Klarheit in der Darstellung nur im entferntesten mit dem Werke von Lunge verglichen werden könnte. Es ist mit einem Worte ein Buch, das der deutschen technologischen Literatur zur hohen Ehre gereicht. Dem Erscheinen des *zweiten* Bandes sehen alle Interessenten, die in der Fabrik wie die im Laboratorium, mit Begierde entgegen. *βď.*

2) A Practical Treatise of the Manufacture of Sulphuric Acid. By A. G. Lock and C. G. Lock. London 1879. Sampson Low, Marston, Searle and Rivington.

3) Improvements in Sulphuric Acid Manufacture. By W. G. Strype. Dublin 1879. Forster and Co.

Von den beiden vorstehenden Werken ist das *erstere* besprochen in Chemic. News XXXIX Nr. 1008 p. 120; das *zweite* in Chemic. News XXXIX Nr. 1022 p. 288. Hinsichtlich des ersteren siehe ferner die Bemerkungen von G. Lunge, Chemic. News XXXIX Nr. 1010 p. 149.

4) Notice sur les appareils à cuvette pour la concentration à 60° et 66° de l'acide sulfurique par MM. Faure et Kessler. Paris 1878.

Die Broschüre bespricht einen neuen Concentrationsapparat für Schwefelsäure, der an die Stelle des von der Firma früher gelieferten (vergl. Jahresbericht 1874 p. 251) getreten ist. (Vergl. ferner G. Lunge, Handbuch der Soda-Industrie 1879 Bd. I p. 505.)

5) Fr. Kuhlmann, Condensation des vapeurs acides et expériences sur le tirage des cheminées. Lille 1879. Danel.

6) Robert Hasenclever (Generaldirektor der Rhenania in Aachen), Ueber die Beschädigung der Vegetation durch saure Gase. Berlin 1879. Jul. Springer.

Schwefelkohlenstoff.

Hérubel[1]) schrieb eine ausführliche Abhandlung über die Fabrikation des Schwefelkohlenstoffs. E. Obach[2]) bedient sich zum Nachweis und Bestimmung von freiem Schwefel (und Selen) im Schwefelkohlenstoff des Quecksilbers u. a. Metalle. Bei einem Schwefelgehalt von 10 Grm. bis 10 Milligrm. im Liter tritt in Berührung mit Quecksilber die Bildung von schwarzem pulverigem Schwefelquecksilber ein, bei geringerem Gehalt von 10 Milligrm. bis 0,00001 Milligrm. im Liter zeigt sich eine mehr oder weniger intensive Färbung des Quecksilbers. In 30 Centim. einer

1) Hérubel, Monit. de produits chimiques 1879 IX p. 171.

2) E. Obach, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) 18 p. 258; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 57; Chem. Centralbl. 1879 p. 7.

Lösung von der letztangeführten Concentration wurde der Schwefel noch nachgewiesen, dessen Gewicht also rund nur $^1/_{30000000}$ Milligrm. betrug. Die in rohem Schwefelkohlenstoff enthaltenen senfölartigen Verbindungen werden übrigens durch Schütteln mit Quecksilber nicht (wie Th. Sidot[1]) angegeben) entfernt. Der mit Quecksilber behandelte Schwefelkohlenstoff erzeugte beim Verdunsten auf zarten Hautstellen noch immer das brennende Gefühl, welches reiner oder auch Schwefel allein gelöst enthaltender Schwefelkohlenstoff nicht zeigt. Zur Bestimmung des Gehalts des Schwefelkohlenstoffs an freiem Schwefel theilt Verf. eine Tabelle über die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs bei wechselndem Gehalt an Schwefel auf verschiedene Metalle mit. Selen in Schwefelkohlenstoff kann nur bis zu 1 Milligrm. im Liter durch Quecksilber nachgewiesen werden. —

Bérard[2]) erstattete einen Bericht über das von Delachanal und Mermet angegebene Verfahren der Prüfung der käuflichen Sulfocarbonate (die, wie es scheint, in Frankreich häufig verfälscht vorkommen). Man verwendet dazu *Eau de Javel*, jedoch nicht mit Chlor, sondern mit Brom bereitetes (also Kaliumhypobromit) und bestimmt die Gesammtmenge des Schwefels in den Sulfocarbonaten als Schwefelsäure; darauf eliminirt man den Schwefelkohlenstoff aus der Verbindung in Dampfgestalt und oxydirt denselben ebenfalls mit oben genannter Reagenz. Hierdurch erfährt man die Gesammtmenge des Schwefels und die in Form von Schwefelkohlenstoff vorhandene. L. Poincaré[3]) bespricht die schädlichen Wirkungen des Schwefelkohlenstoffdampfes auf den Organismus. Kirschbaum[4]) empfiehlt den Schwefelkohlenstoff zum Vertilgen der Motten (ist bereits von Varrentrapp 1866[5]) geschehen).

Sodafabrikation.

Das Referat über die Sodafabrikation zerfällt in folgende drei Abschnitte, nämlich α) *Ammoniaksoda*; β) *Leblancsoda* (incl. Sulfatbereitung); γ) nach anderen Processen dargestellte Soda (incl. die natürliche Soda).

α) *Ammoniaksoda.*

H. Unger[6]) (in Leipzig) liess sich (wie schon im vorigen Jahresberichte[7]) erwähnt) Verfahren und Apparat zur Gewinnung

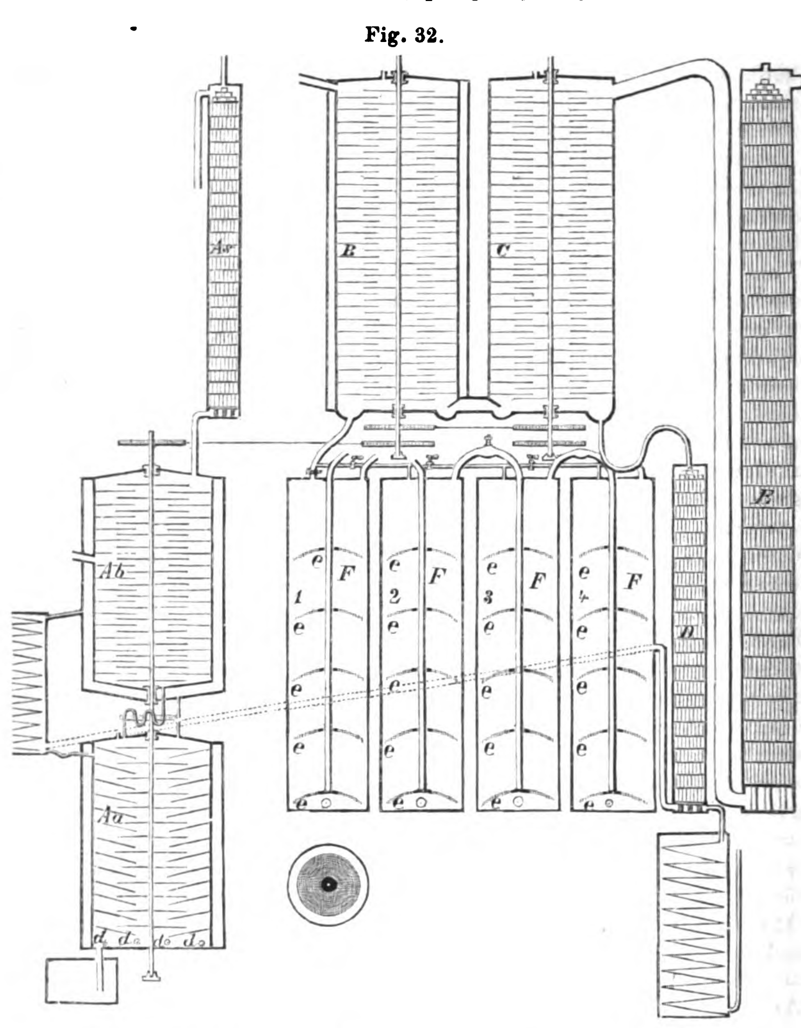
1) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 171.
2) Bérard, Bullet. de la soc. d'encouragement 1878 Avril p. 197—202.
3) L. Poincaré, Industrie-Blätter 1879 Nr. 2 p. 9.
4) Kirschbaum, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1879 Nr. 5/6 p. 207.
5) Jahresbericht 1866 p. 125.
6) H. Unger, Patentschrift Nr. 2295 (Auszüge daraus in Deutsche Industriezeit. 1878 p. 489; Chem. Industrie 1878 Nr. 11 p. 363; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 1849; Chemiker-Zeit. 1879 Nr. 8 p. 89).
7) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 360.

von Soda mittelst Ammoniak und Kohlensäure (D. R. P. v. 25. Oct. 1877 Nr. 2295) patentiren. Wir geben aus der Patentschrift (die uns der Patentinhaber zukommen liess) folgenden Auszug. Bei dem neuen Verfahren ist wol zu unterscheiden diejenige Menge Kohlensäure, welche im Kreislauf der Fabrikation verbleibt und immer als reine Kohlensäure aus dem erzielten Natriumbicarbonat wiedergewonnen wird, von der Kohlensäure, welche im kohlensauren Natron ausgeführt wird, deren Ursprung in Feuer- bezw. Kalkofengasen zu finden ist. Danach führt der Patentinhaber auch die Absorption der Kohlensäure durch Ammoniak-Kochsalzlösung auf zwei verschiedenen Wegen aus, und zwar zunächst in der Weise, dass er die verdünnte Kohlensäure aus den Kalkofengasen durch Darbietung einer grossen Oberfläche in die Ammoniak-Kochsalzlösung einführt; man vermeidet dadurch, dass ein kolossales Stickstoffvolumen durch eine Flüssigkeitssäule mit hindurchgepresst werden muss, und erhält auf diese Weise einfach-kohlensaures Ammoniak in der Lösung, welche in eiserne Cylinder fliesst, die kreisförmig angeordnet sind und in welche das zweite Aequivalent als reine Kohlensäure aus dem zuvor gewonnenen Natriumbicarbonat durch Druck eingepumpt wird.

Der Absorptions-Apparat für die Kohlensäure aus Feuer- bezw. Kalkofengasen *B* (Fig. 32) besteht aus einem eisernen, aufrechtstehenden Cylinder mit einem Mantel zur Wasserkühlung, in dem Cylinder befindet sich eine stehende Welle mit einer Anzahl von Scheiben; je der Mitte zwischen zwei Scheiben der Welle entsprechend, befindet sich ein breiter Ring bezw. ein Boden mit einer runden Oeffnung in der Mitte, welcher an der Wand des Cylinders befestigt ist, so dass danach, wenn die Ammoniak-Kochsalzlösung von oben einfliesst und die Welle in rascher Rotation befindlich, die Flüssigkeit in Form eines feinen Staubes an die Wandungen des Cylinders geschleudert wird, von hier auf den nächsten Boden gelangt und von da auf die nächste rotirende Scheibe tröpfelt, von welcher sie von neuem in Staubform nach aussen geschleudert wird und so fort, bis das ganze System rotirender Scheiben etc. passirt ist und die Flüssigkeit in die darunter stehenden Cylinder fliesst, in welchen sie sich sammelt, um das zweite Aequivalent Kohlensäure zur Ausfällung von Natriumbicarbonat aufzunehmen. Um nicht die Gase an der Austrittsstelle mit dem flüchtigeren reinen Ammoniak in Berührung kommen zu lassen, leitet man die Feuergase in den Rotations-Apparat mit der Flüssigkeit, d. h. ebenfalls von oben nach unten. Die Einrichtung derselben ermöglicht eine sofortige Absorption der Kohlensäure aus den Feuergasen und eine sofortige Kühlung, was insofern von Wichtigkeit, als die rasche Aufnahme des ersten Aequivalents Kohlensäure in der Flüssigkeit auch eine rasche Temperatursteigerung zur Folge hat. Die Gase treten sofort aus *B* in einen Apparat *C* von gleicher Einrichtung, nur ohne Kühlvorrichtung, und bewegen sich hier in umgekehrter Richtung, d. h. von unten nach oben, während Kochsalzlösung in entgegengesetztem Sinne sich bewegt, um aus den entgegenkommenden Gasen das aus *B* mit fortgerissene Ammoniak ganz systematisch auszuwaschen.

Die Flüssigkeit gelangt aus *B* in die darunter befindlichen Cylinder *F*, in welchen ihr durch Druck reine Kohlensäure zugeführt wird; die Cylinder 1 bis 4 füllen sich systematisch nach einander mit Lösung aus *B*, reine Kohlensäure wird nach 1 gepumpt, gelangt nach 2, 3 und 4;

Fig. 32.



wenn Nr. 1 gesättigt ist, wird die Masse abgelassen und die Kohlensäure macht den Weg in der Richtung von 2 nach 3, 4 und 1. Der jedesmalige letzte Cylinder steht mit dem Rotations-Apparat *B* in Verbindung, damit etwa nicht absorbirte Gasreste, welche Ammoniak mit fortnehmen würden, zu dessen Zurückhaltung gezwungen sind, *C* etc. zu

passiren. Zur leichteren Absorption der Kohlensäure sind in den Fällcylindern schneckenförmig eng gewundene Spiralen *e* angebracht, welche die Vertheilung der Kohlensäure bewerkstelligen und die durch ihre Beweglichkeit das Ansetzen fester Krusten erschweren, deren Loslösung jedesmal beim Anfüllen mit frischer Lösung beschleunigt wird. Verarbeitung der gesättigten Massen zur Gewinnung von *Natriumbicarbonat* bewerkstelligt man durch Centrifugen oder Pressen, oder Nutsch-Apparate. Die Zerlegung der entstehenden Salmiaklaugen behufs *Regeneration von Ammoniak* erfolgt durch Kalk ebenfalls in einem Rotations-Apparat *Aa*, unter Anwendung von Abgangsdampf, welcher in den Apparat durch *d* eintritt. Der Mantel desselben wird entweder durch abfallende heisse Chlorcalciumlösung oder auch durch Dampf heiss erhalten. Die entweichenden Ammoniakdämpfe gelangen in den unteren Theil des Mantels eines darüber befindlichen gleichen Apparats *Ab*, um durch Wärme-Abgabe aus den, sich im Innern desselben nach unten bewegenden, Ammoniumbicarbonat enthaltenden Salmiaklaugen die Kohlensäure auszutreiben. Der obere Theil von *Ab* wird zur Zurückhaltung von Ammoniak mit Wasser gekühlt. In diesen Apparat treten auch die Destillationsprodukte aus dem Calcinir-Apparat, welche ausser Kohlensäure auch Ammoniak enthalten; man bewerkstelligt damit die gleichzeitige Trennung dieser beiden Gase, welche von der Ueberführung des gewonnenen Bicarbonat in Soda herrühren. Die Einführung des gewonnenen Ammoniak in Kochsalzlösung erfolgt in einem besonderen Cylinder *D*, welcher mit senkrecht stehenden kleinen Röhrchen schichtenweise angefüllt ist, und zwar so, dass die seitlichen Berührungsstellen der einzelnen Röhrchen immer möglichst über der Mittelaxe der darunter befindlichen Röhrchen sich befinden. Die Kochsalzlösung kommt aus *C*, fliesst durch *D*, während unten trockenes Ammoniakgas eintritt. Dergleichen Röhren-Apparate verwendet Patentträger noch mehrfach, einen dergleichen *Ac* hat die gewonnene reine Kohlensäure zu passiren, damit ihr durch entgegenfliessendes Wasser der letzte Rest von Ammoniak entzogen und damit einer Rohrverstopfung vorgebeugt wird. Durch einen gleichen Apparat *E* lässt er die Feuergase, nachdem sie *B* und *C* passirt, ins Freie treten, um ihnen vorher noch irgend welche Spuren von Ammoniak zu entziehen, indem man ihnen darin Wasser, Chlorcalciumlösung oder Säure entgegenführt. Patentinhaber verwendet dergleichen Apparate bereits anderweit zur Absorption von Säuredämpfen und behält sich auch deren Verwendung in geeigneter Modifikation vor zur Verarbeitung von Gas- und Abfallwasser etc. behufs Gewinnung von Ammoniak, da der der Flüssigkeit vorher zugemischte Kalk durch die senkrechte Anordnung der Röhrchen sich nicht in Massen im Innern des Apparates anhäufen kann und eine systematische Wärme-Ausnutzung stattfindet, wenn man der Flüssigkeit Dampf entgegenströmen lässt.

Der ganze Vorgang bei dem neuen System von H. Unger zur Gewinnung von Soda gestaltet sich nach Vorstehendem wie folgt: Der Betrieb ist continuirlich. Es bewegt sich z. B. Wasser durch *E*, welches

dann zur Herstellung von Kochsalzlösung Verwendung findet, die Kochsalzlösung wird durch *C* geführt zur Zurückhaltung von Ammoniak, gelangt nach *D* zur Aufnahme der nothwendigen Menge Ammoniak, von hier nach erfolgter Kühlung nach *B* zur Aufnahme von Kohlensäure aus den Feuergasen, dann nach den Fällcylindern 1 bis 4 zur Sättigung mit Kohlensäure, welche unverdünnt aus dem Natriumbicarbonat erhalten wird. Die Feuergase werden mittelst Ventilator oder Dampfstrahlgebläse durch *B*, *C* und *E* hindurchgesogen. Die von dem ausgefällten Natriumbicarbonat getrennte Salmiaklauge, welche noch Ammonbicarbonat enthält, fliesst durch *Ab* zur Austreibung der Kohlensäure, gelangt nach *Aa*, wo gleichzeitig Kalkmilch zufliesst, welche Chlorammon zerlegt und etwaige Kohlensäurereste für den Betrieb unschädlich macht. Das aus *Aa* durch Dampf leicht und völlig ausgetriebene Ammoniak geht zur Wärme-Abgabe durch den unteren Theil des Mantels *Ab* in Kühlschlangen, aus welchen condensirte wässrige Flüssigkeit nach *Aa* zurückfliesst, während das trockene Ammoniakgas nach *D* gelangt. Die Destillationsprodukte von Natriumbicarbonat treten aus dem Calcinir-Apparat (Retorten oder continuirlicher Betrieb) direkt aus dem ersten Condensator nach *Ab*, und zwar Flüssigkeit und Gase gemeinschaftlich oder getrennt. Das vorhandene Ammoniak wird mit dem übrigen auf einem Wege wiedergewonnen, während die gesammte Kohlensäure durch *Ac* und einen Gasometer oder eine Sicherheitsglocke vermittelst einer Pumpe nach den Fällcylindern gelangt. Alle entweichenden Gase müssen *C* und *E* passiren. — Als *neu* und *eigenthümlich* dokumentiren sich bei dem Unger'schen Sodaprocess zunächst die getrennten Wege der Kohlensäure-Zuführung: Einführung des ersten Aequivalents Kohlensäure aus Feuergasen etc. durch Oberflächen-Anziehung ohne Anwendung von Druck; Einführung des zweiten Aequivalents, dessen Aufnahme schwieriger erfolgt, als reine Kohlensäure mit Anwendung von Druck. Ferner Methode, Apparate und Vorkehrungen zur Absorption von Kohlensäure aus Feuer- bezw. Kalkofengasen, zur Zurückhaltung von Ammoniak, zur Zerlegung des auftretenden Ammoniumbicarbonat und der Destillationsprodukte aus dem Calcinir-Apparat, zur Regeneration und Absorption von Ammoniak und zur Vertheilung der Kohlensäure in den Fällcylindern. Es charakterisirt sich damit die ganze Combination als ein neues und sicherlich zukunftsvolles System zur Gewinnung von Soda direkt aus Kochsalz mittelst Ammoniak und Kohlensäure. — (G. Lunge[1]) lieferte in seinen „Beiträgen zur chemischen Technologie der Alkalien" eine gedrängte Beschreibung des Unger'schen Sodaprocesses.) —

Den Ammoniaksodaprocess mit der Leuchtgasfabrikation zu combiniren, haben S. Wallace und C. Claus[2]) vorgeschlagen. Zu dem Ende leiten sie Ammoniakgas in das rohe Leucht-

1) G. Lunge, Dingl. Journ. 231 p. 436.
2) Nach einem Referate von Fr. Bode, Dingl. Journ. 232 p. 94.

gas, um Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zu binden; die so erhaltenen Ammoniakverbindungen werden in einer Anzahl von Scrubbern mit systematischem Betrieb verdichtet, und es soll vom letzten Scrubber eine Lösung von kohlensaurem Ammon mit freiem Schwefelwasserstoff ablaufen. Diese Lösung wird nun entweder sogleich destillirt und die Dämpfe des Ammoniaksalzes in Kochsalzlauge geleitet oder concentrirt und hierbei Kochsalz im Ueberschuss zugesetzt in dem Grade, wie dies sonst gewöhnlich beim Ammoniakprocesse geschieht. Man drückt nun Kohlensäure durch das Gemisch der Lösungen, wobei das Natriumbicarbonat ausfällt, welches, nach Beseitigung der Mutterlauge, in geschlossenen Gefässen durch Glühen in Carbonat verwandelt wird. Die abgehende Kohlensäure dient zur Behandlung der Lösungen, während die Mutterlaugen, mit Chlorammon, Kochsalz und etwas Ammonbicarbonat, zur Abtreibung des letzteren erhitzt (wobei das übergehende Ammoniak gesammelt wird) und dann mit Kalkhydrat behandelt werden. Das abgetriebene Ammoniakgas wird in das rohe Leuchtgas eingeleitet. Auf diese Art soll eine bestimmte Menge Ammoniakgas zur Gasreinigung genügen. Was aber aus dem Ueberschuss an Ammoniak wird, welches das Leuchtgas führt, ist nicht gesagt. Der einzige Abfallstoff würde Chlorcalcium sein. C. Claus[1]) hebt als Lichtseiten des neuen Verfahrens hervor: die Kosten für die Erzeugung des kohlensauren Ammoniaks und der Ammoniakverlust bei dieser Operation sind vermieden (d. i. eine Ersparniss der Auslagen für Kalkstein und für Kohlen oder Kokes zum Brennen desselben). Die Auslage für den Kalk zur Zersetzung des Salmiaks fällt weg. (Doch ist nicht ersichtlich gemacht, inwiefern dies der Fall.) Endlich wird eine grosse Kohlenersparniss angenommen, weil in Gasanstalten gewöhnlich eine Menge abgehender Wärme nutzbar gemacht werden könne[2]). So kommt C. Claus zu dem Resultate, dass, wenn die Gestehungskosten für 1 Tonne Ammoniaksoda auf der Solvay'schen Fabrik in Varangeville 80 Mark betragen (wie er zuverlässig in Erfahrung gebracht haben will), sie nach dem beschriebenen Verfahren äusserst niedrig erscheinen würden. Nach Angaben englischer Gastechniker würde der Kohlensäuregehalt des rohen Leuchtgases auf 1 Tonne destillirte Kohle 35 bis 42 Kilogrm. Soda von 100 Proc. kohlensaurem Natron) entsprechen. Hiernach würde die Beckton-Gasanstalt in London etwa 750 Tonnen Soda wöchentlich und die Gaswerke Londons überhaupt 1100 bis 1200 Tonnen Soda wöchentlich erzeugen können[3]). — Jossinet[4]) bespricht die Ammoniak-

1) C. Claus, Chemic. News 1878 XXXVIII Nr. 992 p. 263.

2) Obiger Process ist in gewisser Hinsicht dem bekannten Gerlach'schen Verfahren der Combination des Ammoniaksodaprocesses mit der Verarbeitung des Gaswassers verwandt. Vergl. Jahresbericht 1876 p. 337 und 445; 1877 p. 284 und 370.

3) Soda als Nebenprodukt der Gasbereitung (jedoch nach Weldon's Verfahren) darzustellen, ist auch von W. Reissig (Jahresbericht 1865 p. 238) in Vorschlag gebracht worden.

4) Chem. Industrie 1878 Nr. 10 p. 325.

sodadarstellung, wie sie sich auf der vorjährigen Pariser Ausstellung präsentirte, in objektiver Weise mit all' ihren Licht- und Schattenseiten; in ähnlicher Weise G. Lunge[1]). Beide Veröffentlichungen sind überaus lehrreiche Beiträge zur Geschichte der Entwickelung der Ammoniaksodaindustrie, wenngleich der Standpunkt der beiden Autoren hier und da ein divergirender ist. — Th. Schmidt's Methode der Fabrikation von Ammoniaksoda, die vor zwei Jahren im Jahresberichte[2]) bereits kurz beschrieben wurde, ist nun nach den betr. Patentschriften[3]) ausführlich geschildert worden. (Die Fabrik in Aalborg, die das Verfahren austübte, soll, wie man sagt, nicht mehr arbeiten.) —

Ueber Ammoniaksoda (und Ammoniakgewinnung bei der Kokerei) hielt Adolf Frank[4]) in der Sitzung des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Berlin vom 3. März 1879 einen Vortrag, welcher namentlich auch die englischen Verhältnisse berührt, die Verf. auf einer im letzten Herbst unternommenen Studienreise in England kennen lernte. Ludwig Mond, welcher den Solvay-Process nach England übertrug und mehrfach verbesserte, producirt in seinen Fabriken bei Northwich in Cheshire gegenwärtig schon 12,000 Tonnen (= 240,000 Ctr.) jährlich. Solvay erzeugt in seinen beiden Fabriken zu Varangeville und Couillieres jährlich ca. 30,000 Tonnen (= 600,000 Ctr.). Da viele grosse Industrien, z. B. die Weisshohlglasfabrikation, die Ammoniaksoda jeder anderen Soda vorziehen, und deshalb auch willig den 10 bis 15 Proc. höheren Preis zahlen, so hatten beide Fabrikanten bisher wegen des Absatzes trotz der ungünstigen Zeit keine Mühe. Verf. bespricht sodann die Chancen, welche die Ammoniaksodafabrikation auf deutschem Boden haben würde. Mächtige Steinsalzlager sind an mehreren Orten in Nord-Deutschland vorhanden, so ausser den bekannten Lagern von Stassfurt, Sperenberg etc. das vor wenigen Jahren erschlossene Lager bei Altmiersleben in der Nähe der Berlin-Lehrter Bahn. Trotz allem jedoch hat es Solvay bisher abgelehnt, eine grössere Fabrik in Deutschland zu errichten, weil er von seiner geschützten Position in Frankreich weit bequemer auf dem deutschen Markte concurriren könne. Erst, wenn Deutschland einen höheren Sodazoll bekommen haben wird (was seitdem geschehen ist) hält Solvay die Errichtung einer Ammoniaksodafabrik in Deutschland für vortheilhaft. Die eigentliche Achillesferse des Ammoniak-Processes ist seine Abhängigkeit vom Preise der Ammoniaksalze. Letztere, welche bisher hauptsächlich nur als Nebenprodukt der Gasfabrikation gewonnen werden, finden eine sich

1) G. Lunge, Dingl. Journ. 231 p. 266 (und 231 p. 437; ferner Chem. Industrie 1879 Nr. 4 p. 138).

2) Jahresbericht 1877 p. 291 und 352.

3) Chem. Industrie 1878 Nr. 11 p. 364; Chem. Zeit. 1878 Nr. 47 p. 495.

4) Adolf Frank, Verhandl. zur Beförderung des Gewerbfleisses 1879 p. 50; Chem. Zeit. 1879 Nr. 16 p. 198; Archiv der Pharm. IX Nr. 6 p. 554; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 23 p. 207; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1017 p. 229.

immer noch steigernde Anwendung in der Landwirthschaft, namentlich beim Zuckerrübenbau, so dass in dieser Beziehung für den Solvay-Process ernste Bedenken zu hegen sind. Glücklicherweise hat man kürzlich erfolgreiche Versuche auf den Hüttenwerken zu Terrenoire angestellt, die bei der Koksbereitung entweichenden, enormen Mengen von Destillationsprodukten aufzufangen und Ammoniak, Theer etc. daraus zu gewinnen. (Auch auf den Kokswerken in Alais in Frankreich hat man bereits mit Erfolg Ammoniaksalze gewonnen) [1]. Diese neue Verwerthung der Steinkohle würde also, wenn sie sich bewähren sollte, die Gefahren, welche für den Solvay-Process in dem gesteigerten Preis und Consum der Ammoniaksalze liegen, beseitigen. Um sich über die grosse Menge des bei der Kokerei *event.* zu gewinnenden Ammoniaks klar zu werden, bedarf es nur des Hinweises, dass in allen Ländern mit grosser Hüttenindustrie das zum Verkoken kommende Quantum Steinkohle weit beträchtlicher ist, als das für die Leuchtgasfabrikation consumirte. In England giebt es Kokereien, welche wöchentlich 10,000 Tonnen und mehr produciren. —

β) Leblancsoda (incl. *Sulfatbereitung*).

G. Lunge [2]) referirt über die Sulfatfabrikation, wie er sie auf seiner technologischen Reise in England (und Deutschland) im Jahre 1878 zu beobachten Gelegenheit hatte. In der Sulfatfabrikation ist über keine abgeschlossene Aenderung zu berichten. Die grosse Mehrzahl der Fabriken bedient sich noch der alten Zersetzungsschalen für Kochsalz und Schwefelsäure. Jedoch hat der mechanische Ofen von Jones und Walsh [3]) Verbesserungen erfahren, welche ihn leistungsfähiger machen, und es sind denn auch in der That einige neue Oefen der Art in Bau genommen worden. Diese Verbesserungen beziehen sich wesentlich auf die mechanische Construktion der Ofenschale (des Tellers), wodurch das Lecken an den Verbindungsstellen vermieden wird; auch auf diejenige des Rührwerkes, in Bezug auf welche man noch nicht zu ganz zufriedenstellenden Ergebnissen gekommen ist. Immerhin hat sich bis jetzt so viel herausgestellt, dass die ursprüngliche Construktion von Jones und Walsh in ihren Grundzügen noch immer als die beste und als diejenige angesehen werden muss, an welche sich vorläufig allein Hoffnungen auf die Darstellung des Sulfates mit Hilfe mechanischer Vorrichtungen knüpfen. Namentlich haben sich die Constructionen von W. Black und D. Hill [4]) und von Cammack und Walker [5]) nicht bewährt. Die

1) Vergl. die Vorschläge von Kuenzi u. A. Jahresbericht 1858 p. 142 und die werthvolle Abhandlung von Ph. Greiff in München über die Theerfarbstoffe und das elektrische Licht, Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 185.
2) G. Lunge, Dingl. Journ. 231 p. 157 (im Auszuge Chem. Industrie 1879 Nr. 4 p. 138).
3) Jahresbericht 1876 p. 365; 1878 p. 369.
4) Jahresbericht 1878 p. 369.
5) Jahresbericht 1878 p. 369.

erstere schliesst sich eng an den Jones'schen Ofen an, von welchem sie den Tellerofen für das zweite Stadium des Sulfatprocesses beibehält. Das erste Stadium sollte jedoch davon getrennt und in einem eigenen, mit inwendigem Rühren versehenen Mischtroge vorgenommen werden. Die *zweite* erwähnte Construktion ist sehr sinnreich; es ist ein langes horizontales Eisenrohr, in welchem eine Welle mit schraubenförmig gestellten Flügeln rotirt; die Mischung von Salz und Schwefelsäure wird an einem Ende continuirlich eingetragen und am andern Ende das fertige Sulfat ununterbrochen entleert; ganz ebenso continuirlich muss natürlich auch die Entwicklung der Salzsäure sein und deshalb ein solches System sowol für die Condensation in gewöhnlicher Weise, als auch für die sofortige Zersetzung der Salzsäure nach Deacon's Verfahren ganz besondere Vortheile bieten. Grade für den letzteren Zweck sind denn auch sehr anhaltende Versuche mit dem Cammack und Walker'schen Verfahren angestellt worden; aber die mechanischen Schwierigkeiten haben sich bis jetzt zu gross gezeigt. Endlich wäre ein neueres Patent von Jones und Walsh selbst zu bemerken, welches von dem Ofen mit fester Sohle und rotirender Rührvorrichtung zu einem solchen mit rotirender Sohle und stationärer Rührvorrichtung übergeht, d. h. ganz demselben Princip, welches sich im Falle der Sodacalcinirung erfolgreich gezeigt hat. Aber Referent weiss, dass eine Ausführung dieses Patentes weder geschehen, noch beabsichtigt ist, dass das Patent nur genommen worden ist, „*to cover the ground*", d. h. Andere davon abzuhalten, und dass Jones für die Praxis durchaus an dem früheren Princip festhält. Einer der schwächsten Punkte des mechanischen Sulfatofens schien bislang in der *Condensation der Salzsäure* zu liegen. Von vornherein können Schwierigkeiten in dieser Beziehung vorausgesehen werden, da ja doch bei diesem Ofen *alles* Salzsäuregas, auch das im ersten Stadium entstehende, mit Feuergasen gemischt und mithin gewiss schwieriger als gewöhnlich zu condensiren ist. Zwar war es von vielen Seiten, auch von dem Referent selbst, festgestellt worden, dass nur eine Spur Salzsäuregas uncondensirt aus dem Kamin entwich, und dass sich in dieser Beziehung das Jones'sche Verfahren mit dem alten durchaus messen kann; aber damit war es noch nicht entschieden, ob man auch ebenso viel starke, zum Verkauf oder zur Chlorbereitung taugliche Säure als sonst daraus erhalten könne, und es waren grade über diesen Punkt von keiner Seite her in England brauchbare Angaben zu erlangen. Jones selbst wies den Ref. in dieser Beziehung an H. Grüneberg in Köln, durch welchen Verf. in die Lage versetzt wurde, positive Angaben über diesen Gegenstand zu machen. In der Fabrik von Vorster und Grüneberg zu Kalk werden mit einem Jones-Ofen täglich 7,5 Tonnen Kaliumsulfat aus Chlorkalium dargestellt, welches schon 10 bis 15 Proc. Sulfat und ausserdem 5 bis 6 Proc. Wasser enthält. Bei Annahme eines Durchschnittsgehaltes von 85 Proc. Chlorkalium sollte man für 100 Th. Kaliumsulfat 36 Th. reines Salzsäuregas bekommen. In Wirklichkeit erhielt man schon anfangs im Sommer 90 Flaschen zu 65 Kilo Salzsäure, davon

ein Drittel = 20°, ein Drittel 19°, ein Drittel 18° B.; später steigerte sich die Ausbeute auf 100 Flaschen, wovon die Hälfte = 20° B., und nach noch neueren Nachrichten (vom October 1878) erhält man sogar das gleiche Gewicht vom Kaliumsulfat an Salzsäure, wovon die erste Hälfte 20° B., die andere 18 bis 19° B. ist. Das erst gemeldete Ausbringen ist 5850 Kilo Säure von 19° = 1691 Kilo HCl = 22,5 Proc. auf das Kaliumsulfat, das zweite = 6500 Kilo von $19^1/_2$° B. = 1945 Kilo HCl = 27,3 Proc., das dritte = 7500 Kilo von $19^1/_4$° B. = 2175 Kilo HCl oder 29 Proc. HCl vom Gewichte des Sulfates, statt theoretischer 36 Proc. Ein solches Ausbringen an starker Salzsäure kann sich mit demjenigen der meisten nach gewöhnlicher Methode arbeitenden Fabriken zu seinem Vortheile messen. Die in Kalk angewendete Condensationseinrichtung besteht aus vier Steinkufen von etwa 6 Quadratmeter Grundfläche und einem Koksthurm von 4 Quadratmeter Grundfläche und 20 Meter Höhe. Hieran knüpft Referent einige weitere Bemerkungen über Salzsäurecondensation. Die Glasröhren zur Leitung des Pfannengases, auf welche man wegen ihrer ausgezeichnet abkühlenden Wirkung grosse Hoffnungen gesetzt hatte, und welche in Lancashire sehr weit verbreitet waren, sind wieder aus der Mode gekommen. Man behauptet, dass sie neuerdings von den Gasfabriken nicht mehr so gut gekühlt geliefert werden wie früher, und dass sie daher zu häufig springen. Am besten sollen sie sich da bewährt haben, wo nicht Druck von innen nach aussen, sondern umgekehrt stattfindet, also z. B. zur Leitung des mit Salzsäuredampf etc. gemischten Chlorgases in Deacon's Verfahren. Die grosse Menge Wasser, welche zur völligen Condensation der aus den eigentlichen Condensationsthürmen entweichenden Salzsäuredämpfe in den „Waschthürmen“ gebraucht wird, geht bis jetzt in den meisten Fällen verloren und führt häufig einen ganz ansehnlichen Bruchtheil der sämmtlichen Salzsäure mit fort. Dieser Uebelstand sollte durch das Verfahren von Clapham [1]) beseitigt werden, welches sich jedoch aus verschiedenen praktischen Gründen nicht weiter verbreitet hat, namentlich weil die Guttapercha-Apparate zu schwierig in Ordnung zu halten sind. Die übrigen construirten Salzsäurepumpen, welche für grössere Mengen von schwacher Säure bestimmt sind, haben sich ebenfalls aus verschiedenen Gründen nicht bewährt; die Pumpe von Schlotter, welche sehr gut arbeitet (z. B. in der Aussiger Fabrik), eignet sich mehr zum Heben von verhältnissmässig kleinen Mengen starker Säure. Eine schon vor einigen Jahren erfundene, aber seitdem mehrmals verbesserte Pumpe von Hazlehurst soll nun sich doch für das Heben der Waschthurmsäure und deren Wiederbenutzung für die starken Thürme gut bewährt haben. Bei ihr ist die Säure von dem Bewegungsmechanismus ganz getrennt und die Bewegung wird einer Wassersäule der Säure durch eine elastische Membran mitgetheilt. Diese Membran ist zwischen zwei gusseisernen Schalen ausgespannt; auf der einen Seite befindet sich das Zu-

1) Jahresbericht 1869 p. 178.

und Ableitungsrohr für die Salzsäure, die andere, damit gar nicht communicirende Seite verlängert sich in einem Pumpenstiefel und der ganze Raum zwischen der Membran und dem Pumpenkolben ist mit Wasser gefüllt. Das Spiel des Kolbens drückt die Wassersäule abwechselnd gegen die elastische Membran und lässt sie wieder zurückgehen; dadurch wird auch die Membran abwechselnd in den anderen, Salzsäure enthaltenden Hohlraum hineingepresst und wieder zurückgezogen. Die weiteren Einzelheiten des Apparates würden ohne Zeichnung nicht gut verständlich sein.

Das schon oft in diesem Journal, auch vom Verf., besprochene Verfahren von Hargreaves zur *direkten Darstellung von Sulfat*[1]) und Salzsäure aus Pyrit-Röstgasen, Kochsalz, Dampf und Luft hat allerdings in den letzten 2 oder 3 Jahren keine sehr in die Augen fallenden Fortschritte nach aussen hin gemacht. Aber dieses erklärt sich zur Genüge aus der ökonomischen Calamität der englischen Sodafabriken, welche zum grossen Theile seit einigen Jahren mit Unterbilanz arbeiten und somit nicht daran denken können, solche Aenderungen einzuführen, welche die Abschaffung des kostspieligsten Theiles ihrer Fabrikeinrichtungen und die Erbauung noch kostspieligerer nach sich ziehen würden. Aus diesem Grunde arbeiten nur diejenigen Fabriken nach dem Hargreaves'schen Verfahren, welche dasselbe schon vor einigen Jahren eingeführt hatten; aber nicht nur hat keine derselben das Verfahren aufgegeben, sondern sie haben es vielmehr so weit ausgearbeitet, dass es jetzt seine Probezeit schon überstanden hat und wenigstens in einigen der Fabriken völlig regelmässig mit zufriedenstellenden Resultaten fungirt. Die früher als grösste angesehene Schwierigkeit, nämlich eine zugleich zweckmässige und billige Zubereitung des Salzes in solcher Form, dass es von den Gasen leicht durchdrungen und vollständig in Sulfat umgewandelt wird, ist durch eine Combination der Verfahren von Stevenson und Hargreaves[2]) überwunden worden. Am vollständigsten findet sich dieses Verfahren in zwei Fabriken in Widnes ausgebildet, wo denn auch das ganze Hargreaves'sche Verfahren besser als irgendwo anders arbeitet. Man ist dort vollständig damit zufrieden und erklärt dass eine weitere Ausdehnung desselben nur wegen der schlechten Zeitläufte verschoben werde. Sowol in Bezug auf Qualität des Produktes, als auch auf Brennmaterialverbrauch und auch auf das Ausbringen an Sulfat will man dort besser fahren als nach der alten Methode. Aber so gut geht es nicht überall, und man muss constatiren, dass eben nur bei völligster Ausbildung in mechanischer Beziehung das Hargreaves'sche Verfahren die erwarteten günstigen Resultate giebt — ein Umstand, welcher sich in ganz ähnlicher und vielleicht noch ausgesprochenerer Weise auch bei dem Ammoniak-Sodaverfahren wiederholt. —

1) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 384; 1876 p. 344; 1877 p. 298; 1878 p. 370 und 373.

2) Jahresbericht 1878 p. 370 und 373.

A. Blügel[1]) (in Berlin) ersetzt (D. R. P. Nr. 4207 vom 24. Juli 1878) bei der Darstellung von Natriumsulfat (und Kaliumsulfat) die von unten erhitzten Pfannen aus Blei oder Eisen durch von oben erhitzte aus feuer- und säurefesten Steinen gemauerte Pfannen. Auch empfiehlt er die Verwendung von Blei- oder Eisenschaalen, die mit Chamottesteinen ausgemauert sind. — Jul. Thomsen[2]) macht Mittheilung über einfach gewässertes schwefelsaures Natron und zweifach gewässertes kohlensaures Natron. Das durch Erhitzen einer bei 30° gesättigten Lösung von zehnfach gewässertem schwefelsaurem Natron sich abscheidende Salz ist $Na_2SO_4.H_2O$. Die Existenz desselben erklärt sich aus dem von de Coppet[3]) beobachteten Phänomen, dass das wasserfreie Sulfat, mit Wasser zusammengebracht, eine Temperaturerhöhung hervorbringt, die sogar den Siedepunkt des Wassers übersteigen kann, denn es bildet sich in diesem Falle das einfach gewässerte Salz. Das Salz verliert bei schwachem Erhitzen sein Wasser. Beim Erhitzen des zehnfach gewässerten kohlensauren Natrons scheidet sich ein Salz mit 2 Mol. Wasser ab und dasselbe Salz bildet sich auch bei der Concentration der Mutterlauge. —

G. Lunge[4]) erstattet einen Bericht über die Veränderungen, welche der Leblancprocess im Laufe des Jahres 1878 erfahren. Er beginnt sein Referat mit dem Patent von A. R. Pechiney[5]) (in Salindres bei Alais) (D. R. P. Nr. 3591 v. 20. Juni 1878; E. P. v. 24. Dec. 1877 und 11. Januar 1878). Schon längst war es bekannt, dass bei der Sodaschmelzung Cyannatrium gebildet wird, und dass dies eines der wichtigsten Hindernisse dafür abgiebt, aus den Rohlaugen durch einfaches Eindampfen sofort weisses Sodasalz zu erzeugen; das Cyannatrium muss nämlich in Ferrocyannatrium übergehen, und dieses lässt sich nicht leicht aus den Laugen entfernen, so dass es bis zuletzt darin bleibt. Beim Calciniren geht es dann in Eisenoxyd über, welches der Soda eine gelbe Farbe mittheilt. Allerdings kommt Eisen auch sonst in die Soda, namentlich durch Vermittlung von Schwefelnatrium; aber das als Schwefeleisennatrium vorhandene Eisen lässt sich durch verschiedene Manipulationen aus den Laugen entfernen, namentlich durch das „Carbonisiren“ derselben. Versuche zur Beseitigung auch des Ferrocyannatriums von Gossage (durch Krystallisation) und Williamson (durch Erhitzen der Laugen unter Druck) waren fehlgeschlagen, und man war dabei stehen geblieben, nur einen Theil der Soda als reinere

---

1) A. Blügel, Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 193; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1025; Dingl. Journ. 233 p. 226.

2) Jul. Thomsen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 2042; Dingl. Journ. 231 p. 383; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 207; Chem. Centralbl. 1879 p. 66.

3) Jahresbericht 1874 p. 307.

4) G. Lunge, Dingl. Journ. 231 p. 339; 232 p. 529 (vergl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 2158; Chem. Zeit. 1879 Nr. 5 p. 52; Chem. Industrie 1878 Nr. 12 p. 398; 1879 Nr. 4 p. 138).

5) Jahresbericht 1878 p. 435.

Waare auszusoggen, aus den Mutterlaugen dagegen, wenn sie nicht auf Aetznatron verarbeitet wurden, nur ein missfarbiges Sodasalz zu gewinnen. Ueberhaupt wurden die Cyanverbindungen in der Sodarohlauge wenig beachtet, bis eben Pechiney wieder von neuem darauf hinwies. Seitdem Pechiney sein Patent erhielt sind allein *fünf* neue Patente zur Beseitigung der Cyanverbindungen in England nachgesucht worden, von denen aber schwerlich anzunehmen ist, dass sie dem schon völlig bewährten Pechiney'schen Verfahren[1]) den Rang streitig machen werden. Das in Rede stehende Verfahren fusst darauf, dass die Cyanverbindungen im Sodaofen nur gegen das Ende der Schmelze gebildet werden, wenn das Sulfat schon fast ganz zersetzt ist, und dass ihre Bildung auch bei niedrigerer Temperatur stärker als bei höherer ist; sein Mittel gegen ihre Bildung beruht nun darauf, dsss man die Schmelzung bei *möglichst hoher Temperatur* ausführen, und dass man zuletzt eine *frische Menge Natriumsulfat* zusetzen müsse, welche etwa gebildetes Cyanid zerstört und jedenfalls durch die noch vorhandenen Mischungsmaterialien selbst noch in kohlensaures Natron umgesetzt wird. Auch betont er es, allerdings nicht als unerlässlich für diesen speciellen Zweck, dass man mit einem *Minimum von Mischungskohle* arbeiten und die erforderliche hohe Temperatur des Sodaofens, sowie die Abdampfung der Laugen durch die Herdfeuerung allein zu erreichen suchen müsse. Wenn man nach seinen Vorschriften arbeitet, so fällt die Rohlauche ganz frei von Cyannatrium oder Ferrocyannatrium aus, und man kann aus ihr direkt Krystallsoda oder auch ganz weisses Sodasalz herstellen, ohne irgend welche Mutterlaugen aushalten zu müssen. W. Weldon[2]), welcher die Ausbeutung von Pechiney's Verfahren für England in die Hand genommen hatte, hat das Verfahren durch eine eigene Verbesserung ergänzt, nämlich durch Zusatz von Kalksteinstaub am Schlusse der Operation, zugleich mit dem Pechiney'schen Sulfat, wodurch das *Schwefelnatrium* zerstört und in kohlensaures Natron umgesetzt wird, so dass noch reinere Laugen erfolgen und ein Carbonisiren derselben zu diesem Zwecke gar nicht nöthig wird. Man erhält dadurch eine Soda, welche ebenso frei von Eisen und ebenso weiss ist als Ammoniaksoda, ohne irgend welche Mutterlaugen-Absonderung.

Ueber die Bedeutung des Pechiney'schen Verfahrens und die Bildung der Cyanverbindungen bei der Sodaschmelze überhaupt, ist ein hitziger Kampf zwischen Weldon und Mactear entbrannt, in welchem der Letztere den Kürzeren gezogen hat. Es sei erwähnt, dass Mactear[3]) statt des älteren Verfahrens (in dem rotirenden Ofen zuerst nur Kreide und Kohle zu erhitzen, bis sich etwas Aetzkalk gebildet hat

---

1) In Dingl. Journ. 232 p. 529 bringt G. Lunge eine Reihe von Mittheilungen aus der Praxis über den Werth des Verfahrens von Pechiney, auf die wir einfach verweisen. Die Red.

2) Dingl. Journ. 231 p. 338; 232 p. 533 (vergl. ferner Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1492).

3) Vergl. Jahresbericht 1877 p. 295.

und dann erst das Sulfat mit mehr Kohle zuzusetzen), die Materialien alle auf einmal eingiebt und am Schlusse der Operation einige Procent Aetzkalk zusetzt. Dadurch erreicht er es, ebenso wie das ältere Verfahren, dass die Rohsoda beim Auslaugen aufschwillt, porös wird und sich besser auswaschen lässt; aber sein Verfahren nimmt gegenüber dem älteren eine Reihe von Vorzügen in Anspruch, welche freilich von ihm sehr übertrieben worden sind, von denen jedoch wenigstens die Mehrproduktion aus demselben Ofen und etwas, wenn auch nicht sehr viel, Ersparniss an Brennmaterial unleugbar vorhanden sind. Eine Anzahl von Fabriken in England und eine oder zwei Fabriken in Frankreich führte dann auch das Mactear'sche Verfahren ein; aber die Mehrzahl verschmäht es und einige haben es wieder aufgegeben, weil die wirklich erreichten, hinter den Versprechungen zurückbleibenden Vortheile durch die schlechtere Qualität der Soda aufgewogen wurden, welche viel schwefelhaltiger, also schwächer und missfarbiger als früher ist. J. Mactear behauptet nun [1]), dass die Cyanverbindungen grade erst gegen das Ende der Schmelzung auftreten, wenn die Temperatur höher ist, und dass mithin solche Verbindungen in um so grösserer Menge gebildet werden, je höher die Temperatur im Sodaofen gehalten wird. Hierauf wendet W. Weldon [2]) ein, dass dem nicht so sein könne, und zwar aus folgenden Gründen: 1) Bei Anwendung in der Sodamischung von Kalkschlamm vom Kausticiren, welcher 50 Proc. Wasser enthält und dadurch natürlich immer eine niedrigere Ofentemperatur erzeugt, bekommt man immer mehr Cyanid, als bei Anwendung von Kalkstein allein. 2) Ein mit Gas geheizter Cylinderofen ergab fünf Mal mehr Cyanid als später, wo die Feuerung auf Kohlen umgeändert und eine grössere Hitze hervorgebracht wurde. 3) Rohsoda von Handöfen, welche in der Regel heisser als Cylinderöfen gehen — dies ist ganz richtig — enthält weniger Cyanid als Rohsoda von den letzteren Oefen. 4) In Frankreich, wo man bei sehr hoher Temperatur arbeitet und die Schmelze viel länger im Ofen lässt als in England, bekommt man weniger Cyanid in der Rohsoda. 5) Seitdem man in England grade durch Pechiney auf die Nothwendigkeit, mit wenig Mischungskohle und bei sehr hoher Temperatur zu arbeiten, um gute Rohsoda zu erhalten, aufmerksam gemacht worden ist und die Cylinderöfen bei höherer Temperatur betrieben hat, findet es sich, dass unter sonst ganz gleichen Umständen weniger Cyanverbindungen entstehen. 6) Wenn man nach Weldon's eigenem Vorschlag zuletzt noch Kalksteinstaub zusetzt, um das Sulfid zu zerstören, aber darin zu weit geht und durch zu viel Kalkstein die Ofentemperatur herabstimmt, so findet man wieder mehr Cyanid, als wenn man sich mit dem Zusatz in engeren Grenzen hält. Der Grund, warum trotz alledem das Cyanid allerdings erst gegen das Ende der

1) J. Mactear, Chemic. News 1878 XXXVIII Nr. 980 p. 130; Chem. Industrie 1878 Nr. 10 p. 330.
2) W. Weldon, Chemic. News 1878 XXXVII Nr. 981 p. 137; Chem. Industrie 1878 Nr. 10 p. 330.

Schmelzung gebildet wird, ist der, dass dann nicht mehr Sulfat genug vorhanden ist, um seine Bildung zu verhindern. Dass Sulfat und Cyanid mit einander unverträglich sind, hat in der That Pechiney unumstösslich bewiesen. (Die dabei vor sich gehende Reaktion ist wahrscheinlich: $Na_2SO_4 + 4\,NaCN = Na_2S + 4\,NaCNO$. Allerdings behauptet Weldon, dass in der Soda sich auch kein cyansaures Salz vorfinde; aber da dieses bekanntlich ungemein leicht in Ammoniak und kohlensaures Salz zerfällt, so kann eine geringe Menge davon der Analyse leicht entgehen.) J. Mactear[1]) antwortet hierauf in einem Briefe, dessen Inhalt sich jedoch sehr kurz zusammenfassen lässt. Er behauptet, dass es nicht auf die Ofen-Temperatur ankomme, sondern auf den Schmelzpunkt der Masse; wenn dieser hoch sei, würden mehr Cyanide gebildet, und zwar nicht durch den Stickstoffgehalt der Mischungskohlen, sondern durch den Luftstickstoff. Die von Weldon vorgebrachten Argumente sucht er dadurch zu entkräften, dass in den von Jenem angeführten Fällen, wo eine niedrigere Ofen-Temperatur geherrscht habe, grade die Schmelze heisser werde. Im Uebrigen bestreitet er Pechiney das Verdienst, die Zerstörung der Cyanverbindungen zuerst praktisch ermöglicht, sowie auch das, zuerst auf die Wichtigkeit einer Verringerung der Mischungskohle hingewiesen zu haben; wenn Pechiney so schön weisse und eisenfreie Soda erhalte, so müssten seine Laugen wol so reich an Kochsalz sein, dass das Schwefeleisen ausgefällt würde. Nun erwiedert Weldon[2]) in energischer Weise. Zum Beweise, dass die Cyanide allerdings wenigstens theilweise aus dem Stickstoff der Mischungskohle gebildet werden, führt Weldon die Thatsache an, dass ein deutscher Fabrikant bei Anwendung von sehr stickstoffreicher Mischungskohle sogar im Stande gewesen sei, die Cyanverbindungen durch Auskrystallisiren nützlich zu verwenden. (Dem Ref. ist dies nur im Falle der Leblanc-Potasche bekannt, wo das Ferrocyankalium sich natürlich von der Potasche leichter trennen lässt, als Ferrocyannatrium von Soda)[3]). Ein anderer Theil der Cyanverbindungen werde jedenfalls durch das von der Feuerungskohle abgegebene Ammoniak gebildet, aber der atmosphärische Stickstoff habe daran fast oder gar keinen Antheil. Der Mactear'schen Behauptung, dass die Reduktion des Schmelzpunktes der Masse das wesentliche Agens sei, um die Bildung von Cyaniden zu verringern, setzt Weldon die Thatsache entgegen, dass man grade bei der Mactear'schen Mischung, auf deren niedrigeren Schmelzpunkt Mactear selbst so viel Gewicht legt, immer viel weniger weisses Sodasalz erhalten wird als bei Mischungen von höherem Schmelzpunkte. Weldon's schlagende Widerlegung von Mactear's Bemäkelung des Verdienstes von Pechiney kann nicht im Auszuge mitgetheilt werden, wesentlich bleibt nur, dass auch

1) Chemic. News 1878 XXXVIII p. 162.
2) Chemic. News 1878 XXXVIII p. 177.
3) Vergl. H. Grüneberg's Referat über die Potasche im A. W. Hofann'schen Wiener Ausstellungsberichte, Abtheil. I. p. 406.

Mactear selbst die volle Wichtigkeit einer Reduktion der Mischungskohle auf das vollste anerkennt, ja eben das Verdienst dieses Erkennens gern für sich beanspruchen möchte. Uebrigens erwähnt Weldon, dass selbst bei Anwendung von 60 Proc. Mischungskohle (während Pechiney manchmal nur 30 Proc. nimmt), doch bei gleichzeitiger Anwendung des Pechiney-Weldon'schen Schlusszusatzes das schönste weisse Sodasalz gemacht werden könne. Aber allerdings ist dies nur selten zu empfehlen, und muss man dann von vornherein die Menge des Kalksteins beschränken, um die Soda nicht zu verbrennen. In Frankreich erzielt man schon seit längerer Zeit durch Verminderung der Mischungskohle weissere Soda, und zwar, wie man jetzt weiss, gerade weil dabei Sulfat ganz unzersetzt blieb. Pechiney fand eben dies heraus und fand zugleich, dass man das Sulfat trotzdem vollständig zersetzen könne, wenn man, neben Verminderung der Mischungskohle, zuletzt bei höherer Temperatur als gewöhnlich arbeitet und die Schmelzung etwas länger währen lässt. Unter gewöhnlichen Umständen würde man fürchten müssen, dass durch die eben empfohlene Behandlung die Schmelze „verbrennen“ und „rothe“ Brode entstehen würden, was vermuthlich von den beiden Reaktionen:

$$Na_2CO_3 + C = Na_2O + 2CO \text{ und } Na_2O + CaS = Na_2S + CaO$$

herrührt; aber grade die Verminderung der Mischungskohle und der schliessliche Zusatz von Sulfat und Kalkstein, wodurch gar keine freie Kohle mehr übrig bleibt, also die erste Gleichung gar nicht statt haben kann, verhindert das „Verbrennen“ der Rohsoda. Schon der Zusatz von Kalksteinstaub allein am Schlusse hat diese Wirkung und gestattet selbst mit mehr Mischungskohle zu arbeiten, wenn einmal die Fabrik so angelegt ist, dass man zur Verdampfung der Rohlaugen auf die von diesem Ueberschuss von Mischungskohle ausgegebene Hitze angewiesen ist. Dieses letztere (in England fast allgemein gebräuchliche) Verfahren wird übrigens von Pechiney geradezu monströs genannt; in Frankreich würde man sich auf eine solche Störung des Schmelzprocesses nie einlassen und eben im Nothfall eine Hilfsfeuerung zum Eindampfen anbringen, statt die betreffende Kohle der Mischung zuzusetzen; der Arbeitsherd (oder der Cylinder der rotirenden Oefen) dürfe eben unter keinen Umständen die Rolle des Feuerherdes spielen. Wenn man die Mutterlaugen auf Aetznatron verarbeiten will, so geht dies ganz in gewöhnlicher Weise an; man braucht aber nur ein Viertel des Salpeters oder der Gebläseluft wie früher. Pechiney's Verfahren erfordert keine besondere Aufsicht und Geschicklichkeit; er verwerthet die früher als Cyanide verlorene und die zuletzt als Sulfat zugesetzte Soda vollständig als Carbonat. Man braucht dabei auch nicht einmal mehr Kalkstein als bei Mactear (zusammen mit dessen Kalk); dabei fallen doch Rohlaugen von viel grösserer Reinheit als früher, und ist, nach Angabe zweier Fabriken über ein dreimonatliches Resultat, das Ausbringen an nutzbarer Soda aus dem Sulfat entschieden grösser als je früher. Es wird zu 78,68 Proc. Soda von 48 Proc. nach Liverpooler Analyse an-

gegeben, was leider keine mathematisch bestimmbare Grösse ist; man wird diese Analyse im Allgemeinen also etwa $1^1/_2$ bis 2 Proc. (von den 48) zu hoch angebend annehmen und mithin das Ausbringen = 35,65 Proc. Na_2O oder 60,94 Proc. Na_2CO_3 von Sulfat (etwa 96procentig anzunehmen) setzen können; dies kommt nach des Ref. Ermittelungen den besten bisher in englischen Fabriken beobachteten Ausbringen mindestens gleich und übertrifft sie sogar wahrscheinlich. Weldon führt als niedrigste, in der Praxis vorkommende Mischung nach Mactear folgende an:

100,00 Sulfat
78,66 Kalkstein
42,00 Kohle
6,24 Kalk (am Schluss).

Dagegen bestehen zwei sehr gut bewährte Mischungen des Pechiney-Weldon'schen Verfahrens aus:

	a	b
Sulfat	100	100
Kalkstein	79,40	75,00
Kohle	41,60	38,20
Beendigungs-Sulfat	5,88	5,88
„ Kalksteinstaub	7,35	7,35

Also im Ganzen:

	a	b
Sulfat	100	100
Kalkstein	81,9	77,80
Kohle	39,29	36,10

Ferner giebt Weldon eine grosse Anzahl von Analysen von Pechiney-Weldon'scher Rohsoda und Rohlauge an, wie sie Tag für Tag von den Fabriken in ihrer Praxis einlaufen; Ref. fasst dieselben nur in ihren Grenzwerthen zusammen:

I) *Rohsoda* mit 60 Proc. Mischungskohle.

Alkalinität als Na_2O	22,6 bis 24,51 Proc.
Na_2S	0,28 „ 0,38
Na_2S auf 100 Na_2O	1,15 „ 1,60
Na_2SO_3	0,41 „ 0,63
Gesammt-Na_2SO_4 nach Oxydation aller niedrigeren Schwefelungsstufen	1,85 „ 2,24
Procentigkeit des gesammten Sodasalzes an Na_2O (jedenfalls auch „*Liverpool Test*“)	57,4 „ 58,3
	Rohlauge aus derselben
Na_2S auf 100 Na_2O	1,79 bis 2,60 Proc.
Na_2SO_4 „ „ „	5,21 „ 7,24
	Soda-Auslaugerückstand
Na_2O	0,21 bis 0,37 Proc.

II) *Rohsoda* mit 78,8 Proc. Kalkstein und 36,1 Proc. Mischungskohle.

Alkalinität als Na_2O	24,25 bis 26,00 Proc.
Na_2SO_4	0,18 „ 0,90
Na_2S	0,31 „ 0,48
Gesammt-Na_2SO_4 nach Oxydation	0,88 „ 1,90
Na_4FeCy_6	Spuren „ 0,06
Na_2O im trockenen Rückstande	0,19 „ 0,23

III) *Rohsoda* mit 85,3 Proc. Kalkstein und 44,1 Proc. Kohle.

Alkalinität als Na_2O	23,00	bis	26,25 Proc.
Na_2SO_4	0,18	„	0,90
Na_2S	0,20	„	0,37
Gesammt-Na_2SO_4	0,96	„	2,00
Na_4FeCy_6	Spuren	„	0,052
Na_2O im Rückstande	0,14	„	0,31

Während durch das Pechiney-Weldon'sche Verfahren die Reinigung der Soda von Eisen und Schwefel bewirkt wird, ermöglicht es der von Mactear construirte mechanische Calcinirofen, auch die Kausticität der Soda auf ein Minimum herabzudrücken. Das Mactear'-sche englische Patent ist zwar nur eine unbedeutende Abänderung des von Schofield im Jahre vorher genommenen Patentes; bei sonst völlig gleicher Construktion nimmt er die Entleerung des Ofens im Centrum statt seitlich vor. Aber Mactear gebührt jedenfalls das Verdienst, dass er durch verschiedene Versuche in der von ihm geleiteten Tennant'schen Fabrik zu Glasgow die mechanischen Schwierigkeiten überwunden und einen wirklich arbeitenden Ofen hingestellt hat. Dieser Ofen hat eine tellerförmige, um ihre Vertikalachse rotirende Sohle von 6,09 Meter Durchmesser, bedeckt von einem sehr flachen Gewölbe, das auf einem kreisförmigen festen Rahmen getragen wird; eine Sandrinne bewirkt gasdichten Verschluss zwischen beiden. Eine Anzahl von vertikalen Rührwellen, welche durch in einander eingreifende Zahnräder in abwechselnd umgekehrte Drehung versetzt werden, steht in einer Radiallinie vom Centrum der Ofensohle nach dem der Feuerbrücke entgegengesetzten Seite zu; durch die Umdrehung der Ofensohle werden alle Theile der Beschickung unter diesen Rührern durchgeführt. Die letzteren werden nicht von den Feuergasen berührt, welche in zwei Füchsen seitlich davon abgeleitet werden. Alles dies findet sich schon in Schofield's Ofen; dieser wurde jedoch seitlich entleert, während Mactear die Entleerung durch ein conisches Ventil im Mittelpunkte der Ofensohle bewerkstelligt, welches von der Decke aus durch einen besonderen Mechanismus herab oder hinauf gezogen wird. Die Beschickung fällt in darunter gefahrene Hunde, und die Operation ist allerdings sehr reinlich und ganz selbstthätig. — Solcher Oefen sollen schon 30 errichtet sein; sie calciniren in 6 Tagen meist bis 110 Tonnen. Mactear selbst spricht von 150 Tonnen; doch ist dies nach dem Ref. stark übertrieben. Wenn man möglichst vollständig (d. h. bis 0,2 Proc. NaOH) carbonisiren will, so kann man nur 90 Tonnen in 6 Tagen calciniren. Dies gilt jedoch von Soda aus Rohlaugen, welche nicht mit Kohlensäure behandelt werden, und nur mit Sägespänen gemischt waren. In Folge der gleichförmigen Arbeit und des schnellen Fortschreitens der Carbonisirung kann man die Soda einer viel grösseren Hitze als in den gewöhnlichen Calciniröfen aussetzen, ohne ein Schmelzen befürchten zu müssen, und wird die Soda dadurch weisser als gewöhnlich; sie kommt in einem feinkörnigen und so dichten Zustande heraus, dass man an Fässern ein Zehntel erspart. Mactear behauptet, 30 Proc. der

Feuerungskohle zu ersparen; dies ist jedoch unrichtig, namentlich wenn der Dampf zum Betriebe der Maschinerie in Anschlag gebracht wird, was doch absolut nöthig ist. Im Gegentheil verbraucht man in der Regel, selbst ohne den Dampf zu rechnen, nicht weniger Kohlen als bei Handarbeit, nämlich etwa 40 Proc. vom Gewichte der Soda. Die Hauptersparniss ist, neben der verbesserten Qualität, diejenige an Arbeitslohn; dieser beträgt nur 1 bis 1,50 Mark für 1 Tonne gegenüber 3,50 bis 4 Mark bei den Handöfen. Ein einziger Ofen ersetzt am Tyne, wo man mit Sägespänen carbonisirt, 6 Handöfen; in Lancashire, wo man ohne Sägespäne und mithin schon in den Handöfen schneller arbeitet, ist das Verhältniss nicht ganz so günstig für den mechanischen Ofen. Keiner der von dem Referent beobachteten Mactear'schen Calciniröfen war mit Gasfeuerung versehen, während man in den continentalen Fabriken immer mehr dahin kommt, diese Art der Feuerung grade in dem vorliegenden Falle anzuwenden, weil man dadurch eine Verunreinigung der Soda mit Flugasche vollkommen vermeidet. Durch Combination der verschiedenen erwähnten Verbesserungen lässt sich übrigens schon jetzt nach dem Leblanc'schen Verfahren calcinirte Soda erzielen, welche der Ammoniaksoda an Hochgradigkeit und Schönheit der Farbe vollkommen gleich kommt. —

Ausser dem Pechiney'schen Verfahren ist im Jahre 1878 noch eine Anzahl anderer Methoden zur Zerstörung der Cyanverbindungen aufgetaucht, über deren Details und Werth wir G. Lunge[1]) sprechen lassen. Mactear nahm ein Patent (E. P. Nr. 3079 vom 3. August 1878) auf die Zerstörung der Cyanverbindungen durch einen Zusatz von gewissen „oxydirenden Substanzen“ zu der Sodaschmelze kurz vor dem Ausziehen. Als solche werden genannt die Sulfate von Calcium, Barium, Strontium, die Oxyde von Eisen und Mangan. Bei Anwendung von Calciumsulfat genügen davon 5 Proc. von dem in der Sodamischung enthaltenen Natriumsulfat; am besten eignet sich dazu wasserhaltiger Gyps. Mactear's Verfahren sei, sagt Lunge, augenscheinlich nur ersonnen, um sein früher besprochenes Revolver-Arbeitsverfahren überhaupt zu retten. Aber es erreicht ganz gewiss nicht den Zweck, die Cyanverbindungen zu zerstören; grade die Laugen von so geschmolzener Soda enthalten fast das Maximum von Ferrocyan, welches überhaupt vorkommt (1,0 bis 1,6 auf 100 Gesammtnatron), und die Farbe der Soda ist entsprechend schlecht. Ein anderes Verfahren ist das von Gaskell, Deacon und *Comp.*[2]). Diese Firma glaubt gefunden zu haben, dass der Grund, warum bei dem Pechiney-Verfahren die Cyanide zersetzt werden, durchaus nicht mit dem Zusatze von Sulfat zusammenhänge; vielmehr trete dieselbe Folge ein, wenn man irgend etwas am Ende der Operation in den Revolver werfe, gleichgiltig was es sei: Kalkstein, Kohle, Pyritabrände seien mit genau demselben Er-

1) G. Lunge, Dingl. Journ. 232 p. 536—538.
2) Dingl. Journ. 232 p. 536 (ferner Chem. Zeit. 1879 Nr. 39 p. 567).

folge probirt worden. Die Zerstörung der Cyanide hänge eben nicht mit der hineingeworfenen Substanz zusammen, sondern mit dem Oeffnen des Revolvers. Da die Thür mindestens 5 bis 10 Minuten offen steht, so ziehe ein gewaltiger Luftstrom durch den Revolver, welcher sonst mit gänzlich sauerstofffreien Gasen gefüllt sei. Das in diesen enthaltene Kohlenoxyd (9 bis 13 Proc.) sei sehr schädlich, und wenn man es durch Einblasen eines Luftstromes verbrenne (worauf eben das Patent lautet), so würden auch fast keine Cyanide mehr bemerkt — jedenfalls, weil sie zu Cyanat verbrennen. Es wäre ja nun möglich, dass dem so sei, obwol die angeblich gefundene grosse Menge von Kohlenoxyd und das Fehlen von Sauerstoff in stärkstem Widerspruch mit den von Ferd. Fischer[1]) angestellten Analysen von Soda-Ofengasen steht. Es wäre allerdings nicht unmöglich, dass die Verhältnisse im rotirenden Ofen ganz anders als in den von F. Fischer untersuchten Handöfen liegen; aber wahrscheinlich ist dies nicht, denn man sollte dann in den rotirenden Oefen, wo danach so viel Kohle als Kohlenoxyd fortgehen würde, viel mehr Brennmaterial als in Handöfen brauchen, was doch wahrhaftig nicht der Fall ist. Auch begreift man nicht, woher der Unterschied in den Cyanverbindungen stammt, wenn das Pechiney-Verfahren in Handöfen angewendet wird, wo ja der von Gaskell, Deacon und *Comp.* angenommene Sauerstoffmangel und Kohlenoxydüberschuss nicht existirt; Pechiney selbst hat sein Verfahren mit Handöfen ausgearbeitet, und es ist erst in England auf rotirende Oefen (Revolver) angewendet worden, und zwar mit genau demselben Erfolge. Weldon bestreitet übrigens auf das Bestimmteste, dass bei dem Pechiney'schen Verfahren einfach das Cyanid in Cyanat durch die oxydirende Wirkung des Natriumsulfates verwandelt werde; nach Versuchen in grossem Maassstabe werde vielmehr gar kein Cyanat (oder doch höchstens $^1/_{50}$ des nach Obigem anzunehmenden) gebildet, sondern der Kohlenstoff des Cyanids reagire auf das Sulfat und reducire es zu Na_2S, welches dann durch das Calciumcarbonat in Na_2CO_3 verwandelt werde. (Weldon giebt keine Gleichung, aber man könnte nach G. Lunge als solche z. B. aufstellen: $Na_2SO_4 + 2\,NaCN = Na_2S + Na_2CO_3 + CO + 2\,N$.) Dass Gaskell, Deacon und *Comp.* selbst nicht ganz sicher über die Theorie und Praxis ihres Verfahrens sind, geht daraus hervor, dass sie einen Vertrag für Einführung des Pechiney-Verfahrens für einen Revolver geschlossen haben, wenn sie sich auch wohl jedenfalls vorbehalten haben, dieses Verfahren nach Befund wieder aufgeben zu dürfen. Auch lauten positive Nachrichten aus neuester Zeit ungünstig über den Erfolg ihres eigenen Verfahrens. Eine andere Methode zur Beseitigung des Cyans ist von Pauli (in der Fabrik Rheinau bei Manheim[2])) eingeführt worden; man bringt dort kurz vor dem Entleeren eine Mischung von getrockneten Ausfischsalzen von der Aetznatron-

1) Jahresbericht 1877 p. 298.
2) Dingl. Journ. 232 p. 537.

fabrikation (welche stets viel Sulfat enthalten) oder von Bodensatz aus den Aetznatron-Schmelzkesseln mit abgelöschtem Aetzkalk in den Revolver; hierbei soll aller Stickstoff als Ammoniak fortgehen und mithin auch eine nachträgliche Bildung von Cyannatrium im Karren unmöglich sein. H. Brunner[1]) nahm zum nämlichen Zwecke ein Patent (E. P. Nr. 3166 vom 10. Aug. 1878) auf folgendes Verfahren. Man schmilzt das Sulfat und den Kalkstein erst mit einem Theile (25 bis 75 Proc.) der nöthigen Kohle und setzt dann die übrige Kohle in einem oder mehreren Antheilen zu. Die Rohsoda soll cyanfrei sein und eine Ersparniss an Kohlen erreicht werden. Auch vom Kalkstein kann man einen Theil bis zuletzt zurückhalten. Man arbeitet stets bei möglichst hoher Temperatur und soll in der That recht gute Soda erhalten. Es wäre dies aber nur ein Beweis mehr für die Richtigkeit des von Pechiney aufgestellten Satzes, dass die Gegenwart von unzersetztem Sulfat die Bildung von Cyanüren verhindert, oder die gebildeten zerstört; denn bei Brunner's Verfahren ist ja eben ein Ueberschuss von Sulfat fortwährend vorhanden, bis zuletzt noch einmal Kohle zugesetzt wird, und es sollte also gar kein Cyan in der Schmelze auftreten, ausser der kleinen Menge, welche sich aus dem Stickstoffe der zuletzt zugesetzten Mischungskohle bilden kann. Das scheint auch wirklich der Fall zu sein; aber das Verfahren hat anderweitige Nachtheile und wird um so weniger zur Nachahmung auffordern, als es augenscheinlich nur zur Umgehung des Pechiney'schen Patentes ersonnen worden ist, mit dem es ja im Grunde ganz übereinkommt. Ein Process wird diese Sache vor den Gerichten zum Austrage bringen. Ein weiteres Patent (E. P. Nr. 3022 vom 30. Juli 1878) ist von Allhusen[2]) genommen worden. Er thut eigentlich nichts weiter, als die Verfahren von Pechiney, Weldon und Mactear zu combiniren, selbstverständlich eben nur zu dem Zwecke, um der Patentgebühr zu entgehen. Da der Patentträger selbst sich dazu verstanden hat, eine Licenz für das Pechiney-Weldon-sche Patent zu erwerben und ganz nach diesem zu arbeiten, so ist es unnöthig, auf seine eigene „Erfindung" weiter einzugehen, welche einfach darin besteht, 10 Proc. der Gesammtbeschickung von Sulfat, Kalkstein und Kohle zurückzuhalten und erst kurz vor dem Entleeren in den Ofen einzubringen. Endlich wäre noch ein Patent von Glover[3]) (E. P. Nr. 3973 vom 9. Oktober 1878) zu erwähnen, welches nicht auf eine Zerstörung der Cyanverbindungen, sondern auf eine Verdeckung der gelblichen Färbung der Soda durch eine complementäre Farbe herauskommt. Man soll nämlich in den Verdampfpfannen etwas Mangansalz oder Manganoxyd zusetzen, welches beim Calciniren blaues Natriummanganat bildet. —

1) Dingl. Journ. 232 p. 537 (siehe ferner Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 311; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1732).
2) Dingl. Journ. 232 p. 538 (siehe auch Chem. Zeit. 1879 Nr. 34 p. 480).
3) Dingl. Journ. 232 p. 538.

F. Hurter[1]) veröffentlichte eine Arbeit über die Bestimmung des Cyans in den Sodalaugen. Es findet sich darin das Cyan als Ferrocyannatrium, Sulfocyannatrium und Natriumcyanat, von denen namentlich die erstere Verbindung, wenn in grösseren Mengen vorhanden, den Verkaufswerth der resultirenden Soda beeinträchtigt, insofern dieselbe in Folge des Eisengehaltes dieser Cyanverbindung mehr oder minder röthlich gefärbt ausfällt. Es wird deshalb von besonderem Interesse sein, gerade diese Verbindung rasch bestimmen zu können. Das hierzu in Vorschlag gebrachte Verfahren basirt auf der Reaktion, welche lösliche Ferridcyanide mit Kupfersalzen geben. Setzt man zu dem hierbei entstehenden gelben Niederschlag aus Kupferferridcyanid ein Eisenoxydulsalz, so entsteht, so lange überhaupt noch Ferridcyanid in Lösung vorhanden, ein blauer Niederschlag. Bei weiterem Zusatz von Eisenoxydulsalz jedoch wirkt derselbe auf das vorhandene Kupfereisencyanid ein und zwar unter Reduktion dieses Eisens zu Ferrocyankupfer, nach dem Schema:

$$Cu_3Fe_2Cy_{12} + 2\,HCl + 2\,FeCl_2 = Cu_3H_2Fe_2Cy_{12} + Fe_2Cl_6.$$

In diesem, durch vorstehende Reaktion bestimmten Moment ist sämmtliches vorhandene Eisenmonoxyd gefällt und damit ein hinlänglich sicherer Index für das maassanalytische Verfahren zur Bestimmung des Eisens gewonnen. Das Verfahren selbst ist folgendes: Man oxydirt zunächst 100 Cubikcentim. einer concentrirten Sodalauge mit Hülfe entweder von Chlor, unterchlorigsaurem Natron oder Chlorkalk bis zu vollständiger Umwandlung der vorhandenen Sulfide in Sulfat und des Ferrocyanides in Ferridcyanid. Man säuert die Lösung dann an, verjagt das Chlor durch Kochen und fügt nun mit Hülfe einer Bürette so lange von einer $^1/_{20}$ Normalkupferlösung zu, bis ein Tropfen der Gesammtflüssigkeit mit einem Tropfen einer Eisensulfatlösung keinen blauen Niederschlag mehr erzeugt. Die betreffende Kupferlösung erhält man durch Auflösung von metallischem Kupfer in möglichst wenig Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser, so dass in einem Liter der Lösung 3,17 Grm. Kupfer enthalten sind. Es entspricht dann 1 Cubikcentim. dieser Lösung 0,01013 Grm. Na_4FeCy_6. Ist das gebildete Ferrocyankupfer in so grossen Quantitäten vorhanden, dass die Färbung des bei der Endreaktion entstehenden Eisencyanürcyanides verdeckt werden könnte, so muss der Kupferniederschlag zuvor durch Filtration beseitigt werden, und das um so mehr noch, als der in concentrirten Lösungen entstehende Kupferniederschlag mehr Cyan enthält, als dem oben gegebenen Schema entspricht. Im übrigen wird die Reaktion durch anderweite in der Lauge enthaltene Substanzen nicht gestört. Das in der Regel nur in Spuren vorhandene Natriumsulfocyanid kann annähernd bestimmt werden, wenn man in der zu untersuchenden angesäuerten Flüssigkeit das vorhandene Natriumferrocyanid mit Chlorzink

1) F. Hurter, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 999 p. 25; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 56.

ausfällt, dann filtrirt, das Filtrat mit Eisenchlorid färbt und in einem zweiten Gefäss eine gleiche Quantität Eisenchlorid bis zum Volumen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und nun so lange von einer der Concentration nach bekannten Lösung von Sulfocyannatrium zufügt, bis sie eine der zu untersuchenden ersten Flüssigkeit gleiche Färbung zeigt. — Zur Ermittelung der Menge des Ferrocyannatriums empfiehlt G. Lunge[1]) nachstehendes genauere Verfahren: Das als Schwefeleisennatrium vorhandene Eisen wird durch einen Strom Kohlensäure ausgefällt, die klare Flüssigkeit, um ganz sicher zu gehen, mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt und eventuell wieder filtrirt, dann zur Trockne eingedampft und geglüht und durch Bestimmung des jetzt entstandenen Eisenoxydes das vorher vorhandene Ferrocyannatrium ermittelt. —

Fred. Stirling Newall[2]) (in Durham) nahm ein Patent (E. P. Nr. 4066 vom 1. Nov. 1877) auf die Fabrikation von Soda (und Potasche). Der Patentinhaber will Material, Arbeit und Zeit ersparen, indem er bei dem Leblanc-Verfahren den kohlensauren Kalk erhitzt, ehe er denselben in den rotirenden Ofen bringt, jedoch nur so weit, dass er keine Kohlensäure verliert, und dann das ganze Gemisch von Kalk, Kohle und Natriumsulfat auf einmal in den Ofen bringt, während nach der gebräuchlichen Weise Kalk und ein Theil der Kohle erst für sich erhitzt werden. —

James Mactear[3]) (in Glasgow) nahm ein Patent auf die Verwerthung der Sodarückstände (E. P. Nr. 815 vom 28. Febr. 1878). Frische oder nur zum Theil oxydirte Sodarückstände werden zur Darstellung von sogenanntem Calciumbisulfit benutzt. Dieselben werden mit Wasser zu einer Milch angemacht, welche durch einen Absorptionsthurm einen Strom von schwefliger Säure entgegenfliesst. Nach dem Absetzen des Ungelösten wird die Lösung abgezogen und wie früher[4]) angegeben behandelt. —

Wie aus einem Berichte von G. Lunge[5]) sich ergiebt, haben die Arbeiten des Jahres 1878 den Leblanc'schen Process ganz wesentlich vervollkommnet. Auf der einen Seite ist durch die fast völlige Beseitigung der Cyan- und Schwefelverbindungen die Qualität der Soda (und zwar sämmtlicher in den Laugen enthaltener) an Gehalt und Farbe der Ammoniaksoda gleich gemacht worden; die Menge des Kalksteines und der Kohle in der Sodamischung ist bedeutend verringert und der Process dadurch billiger geworden. Auf der anderen Seite verschwinden die Auslaugerückstände so gut wie ganz; ihr Kalk kehrt wieder in den

1) G. Lunge, Zeitschrift für das chem. Grossgewerbe 1878 IV p. 13; Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 328.

2) Fred. Stirling Newall, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 1851; Chem. Centralbl. 1879 p. 448; Chem. Industrie 1878 Nr. 10 p. 330.

3) James Mactear, Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 84; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 305.

4) Jahresbericht 1872 p. 256.

5) G. Lunge, Dingl. Journ. 231 p. 347.

Process zurück und ihr Schwefel wird sogar in veredelter Gestalt erhalten. Seit Erfindung des Verfahrens überhaupt sind keine so wesentlichen Fortschritte chemischer Natur in demselben zu verzeichnen als in diesem Jahre. Damit sei, nach der Meinung des Referenten, der Vorsprung, welchen das Ammoniaksoda-Verfahren in einigen Punkten unläugbar gewonnen hatte, vielleicht mehr als eingeholt. Ferner kommt auch noch in Betracht, dass das Pechiney-Weldon'sche Verfahren absolut gar keine neuen Fabrikationseinrichtungen verlangt und in jeder Leblanc-Sodafabrik ohne Weiteres eingeführt werden kann. Das Schaffner-Helbig'sche Verfahren beansprucht allerdings einen nicht unerheblichen Aufwand für Apparate, aber doch gar nicht im Verhältniss stehend zu den Einrichtungskosten des Ammoniaksoda-Verfahrens. —

G. Lunge[1]) macht Mittheilungen über die im englischen Sodahandel üblichen Grade. In den von dem Verf. im Laufe des Jahres 1878 veröffentlichten Abhandlungen über Soda sind die angeführten Grade immer englische, also nominell die Procente von Na_2O („*real Soda*"), welche alkalimetrisch angezeigt werden. Aber Verf. hat schon vor einer Reihe von Jahren[2]) darauf aufmerksam gemacht, dass die im englischen Handel angewendeten Grade nur ausnahmsweise wirklich die Procente von Na_2O anzeigen, indem nämlich das Aequivalent des Natriums nach einem willkürlichen Handelsgebrauche = 32 angenommen wird. Dabei herrscht wiederum eine Verschiedenheit zwischen dem Newcastler und dem Liverpooler Distrikte. In dem ersteren (auch in Schottland und in London) setzt man das Aequivalent des Natriumcarbonates (alter Styl) = 54, statt 53, und macht die Normalsäure so stark, dass ein Liter davon 54 Grm. Na_2CO_3 sättigt. Chemisch reines Na_2CO_3 zeigt mithin 32 : 54 = 59,26 Proc. „wirkliches Natron", statt 58,49, d. h. 0,77 zu viel. Jeder Newcastler oder Londoner Grad zeigt also um 1,316 Proc. seines Werthes zu viel, z. B. 50 Proc. $Na_2O = 50 + (50 \times 0,0136) = 50,66$ Proc. In Lancashire geht man sogar noch weiter und setzt einfach für 53 wirkliches Na_2O je 54 „*real Soda*"; andere gar für je 31 Na_2O je 32 „*real Soda*", also z. B. 51,6 Proc. für 50 Proc., und auch damit ist man nur nominell zufrieden, denn bei der Controle zeigen sich die Analysen der bekanntesten Liverpooler Handelsanalytiker, Huson und Arrott, namentlich bei kaustischer Soda, oft 2 bis 3° zu hoch. Wol fast sämmtliche Lancashire-Soda wird nach „*Huson's Test*" verkauft, und rührige Exporteure haben damit ein ausgezeichnetes Geschäft gemacht, dass sie nach „*Newcastle Test*" einkauften und nominell zum gleichen Preise, oder etwa, um Verdacht zu vermeiden, mit ganz kleiner Provision, aber nach „*Liverpool Test*", verkauften. Dieses Unwesen ist zwar in England allbekannt und daselbst auch schon öffentlich gerügt worden[3]), besteht aber, da es der Vortheil der mächtigen Lancashirer Sodafabrikation ist, daselbst noch ungeschwächt fort, während einige grosse Fabriken in Newcastle und Schottland ganz reelle Grade zu geben versichern. Der deutsche Käufer kann nicht deutlich genug darauf hingewiesen werden, dass er zum mindesten „*Newcastle Test*" verlangen solle. In den Abhandlungen Lunge's ist also stets „*Liverpool Test*" zu verstehen, und entspricht also z. B. 58° nicht etwa 99,16 Proc., sondern kaum mehr als 96 Proc. wirklichem Natriumcarbonates. —

---

1) G. Lunge, Dingl. Journ. 232 p. 531.

2) Dingl. Journ. 1867 Bd. 186 p. 221 (kurz angezeigt im Jahresbericht 1867 p. 187).

3) Vergl. Chemic. News 1875 XXXII p. 267, 280, 302; 1876 XXXIII p. 8, 17, 31, 40.

γ) *Nach anderen Processen dargestellte Soda* (incl. *Aetznatron und natürlicher Soda*).

Von *anderen* Sodafabrikationsverfahren hat neuerdings nur eines ernstlichere Miene gemacht, mit dem Leblanc'schen Verfahren in die Schranken zu treten, nämlich das altbekannte Schwefelnatrium-kohlensäureverfahren, welches von W. Weldon[1]) in einer ganzen Reihe von Patenten alle möglichen mechanischen Verbesserungen erfahren hat. In England hatte sich nach einem Referate von G. Lunge[2]) eine eigene Gesellschaft dafür gebildet, und es wurden über 100,000 Mark in Versuchen darüber ausgegeben, aber mit entschieden negativem Resultate. Weldon hatte in sinnreicher und zugleich kühner Weise den Schwierigkeiten die Stirn geboten, welche bis dahin das Schwefelnatriumverfahren scheitern liessen. Dem heftigen Angriffe dieses Körpers auf alles bisher verwendete Material, sei es Ziegel oder Eisen, begegnete er durch Ausfütterung der Oefen mit Ziegeln, gefertigt aus Koksstaub und Theer unter starkem Druck und dann gebrannt. Die Oxydation des entstandenen Schwefelnatriums wurde durch eigenthümliche Ofeneinrichtungen, bei welchen man mit fast reinem Kohlenoxydgas arbeiten konnte, so sehr vermieden, dass ein von Natriumpolysulfuret und Oxydationsstufen des Schwefels fast ganz freies Produkt erhalten wurde. Die Behandlung desselben mit Kohlensäure geschah in so systematischer Weise, dass die letztere völlig ausgenutzt und doch ein reiches Schwefelwasserstoffgas erhalten wurde. Dieses wurde in ähnlich systematischer Weise durch Eisenoxydhydrat, welches in Wasser aufgeschlemmt war, absorbirt und das Schwefeleisen durch eingeblasene Luft continuirlich zu freiem Schwefel und Eisenoxydhydrat regenerirt. Wie Weldon behauptet, seien alle mechanischen Schwierigkeiten des Verfahrens vollkommen überwunden worden, bis auf eine nicht vorhergesehene. Es sei nämlich das reine, in einem Ofen erzeugte Einfachschwefelnatrium so gut wie unschmelzbar und konnte deshalb gar nicht aus dem Ofen entfernt werden; und wenn man diesem dadurch begegnen wollte, dass man ein wenig Luft zuliess, um das Schwefelnatrium durch Bildung von Polysulfuret u. dgl. leichter schmelzbar zu machen, so seien die Kohlenziegel des Ofenfutters zu schnell verbrannt. Jedenfalls hat die Gesellschaft ihre Operationen eingestellt und das Schwefelnatriumverfahren abermals Schiffbruch erlitten. — Ernst Siermann[3]) (in Stettin) beschrieb ein Verfahren der Fabrikation von Soda (und Potasche) aus Schwefelalkalien (D. R. P. Nr. 3280 vom 18. Jan. 1878). Schwefelkalium oder Schwefelnatrium

1) Jahresbericht 1878 p. 380 (vergl. auch G. Lunge's Beschreibung des Weldon'schen Verfahrens, Dingl. Journ. 231 p. 434).

2) G. Lunge, Dingl. Journ. 231 p. 271.

3) Ernst Siermann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 140; Chem. Zeit. 1879 Nr. 10 p. 113; Chem. Centralbl. 1879 p. 480; Chem. Industrie 1878 Nr. 12 p. 399.

werden in einer Kugelmühle zerkleinert. Dann wird dem Schwefelmetall in derselben Kugelmühle Thonerde zugesetzt und jenes innig damit gemengt. Die Thonerde wird vorher auf ihren Wassergehalt untersucht und dem Schwefelmetall etwas weniger Thonerde zugesetzt, als zur Bildung von Aluminat nöthig ist. Alsdann wird die Mischung in eisernen Muffelöfen zersetzt, deren Böden vertieft sind, und die an der einen Seite ein Arbeitsloch und oben ein anderes Loch besitzen, in welches ein eisernes Rohr eingefügt ist. Dieses führt zu einem Sammelraum, in welchen die aus den einzelnen Muffelöfen führenden, eisernen Rohre münden, und von wo aus die durch die Zersetzung gebildete schweflige Säure in eine Schwefelsäurebleikammer geleitet wird. Die eisernen Muffelöfen sind derart eingemauert, dass sie vom Feuer rings umspült werden. Das Gemenge von Schwefelmetall und Thonerde wird darin unter allmälig verstärktem Luftzutritt zum Glühen gebracht. Dabei bildet sich Kali- oder Natronaluminat, und der Schwefel entweicht als schweflige Säure in die Bleikammer. Das Aluminat wird aus dem Ofen gezogen und derselbe von neuem beschickt. Die Beschickung der einzelnen Muffelöfen muss abwechselnd geschehen, damit das Einströmen der schwefligen Säure in die Kammer ein möglichst gleichmässiges sei. Die geglühte Masse kommt in eiserne Behälter, wo sie in Wasser gelöst und alsdann von dem Ungelösten (Kohlenstückchen etc.) in andere eiserne Gefässe abgezogen wird. Darauf wird durch die Aluminatlösung mittelst eines Dampfstrahlapparates Kohlensäure hindurchgepresst, als welche am bequemsten die Feuerungsgase der Zersetzungsmuffelöfen, die man deshalb mit Koks heizt, benutzt werden. Die Lauge, welche kohlensaures Kali resp. Natron nebst geringen Mengen der betreffenden Sulfate enthält, wird auf Soda resp. Potasche verarbeitet, während die abgeschiedene Thonerde getrocknet wird und zur Zersetzung neuer Mengen Schwefelmetalls dient. — K. Lieber[1]) (in Charlottenburg) liess sich ein Patent (D. R. P. Nr. 5610 vom 26. Nov. 1878) ertheilen auf die Darstellung von Soda (oder Potasche) und Thonerde. Chlornatrium oder Chlorkalium wird mit Kieserit, wie solcher als Nebenprodukt bei der Chlorkaliumfabrikation gewonnen wird, nach Aequivalenten von Chlorkalium und Magnesiumsulfat gemischt und der Mischung so viel Bauxit, Wocheïnit, Thoneisenstein oder ähnliche Mineralien hinzugesetzt, dass die in denselben enthaltene Thonerde sich zu dem aus der Mischung resultirenden Alkalisulfat verhält wie 4 : 6, vorausgesetzt, dass der Kieselsäuregehalt der Thoneisensteine etc. nicht mehr als gewöhnlich, d. h. ca. $^1/_6$ ihres Thonerdegehaltes ausmacht. Die Mischung wird mit Wasser zu einem Teig angemacht, aus dem mittelst geeigneter Maschinen gleichförmige Stücke geformt werden. Diese werden getrocknet und in einem Schachtofen mit Generatorfeuerung, in welche

1) K. Lieber, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1137; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 192; Dingl. Journ. 233 p. 349; Chem. Zeit. 1879 Nr. 22 p. 288.

Wasserdampf eingeführt wird, einer hellen Rothglut ausgesetzt. Es entwickelt sich zuerst *Salzsäure*, die condensirt und gewonnen werden kann, während die im weiteren Stadium der Erhitzung durch Einwirkung der Thonerde auf das Alkalisulfat frei werdende schweflige Säure mit den Feuergasen entweicht. Das Resultat dieser letzteren Einwirkung ist Alkalialuminat. Die geglühte Masse wird nach beendeter Operation mit Wasser ausgezogen und die so erhaltene Lauge mit Kohlensäure behandelt, wobei Thonerde und kohlensaures Alkali [1]) gewonnen werden. Um bei diesem Verfahren statt Salzsäure direkt *Chlor* zu gewinnen, erhitzt man die obige gut getrocknete Masse, bevor sie in dem genannten Schachtofen der hellen Rothglut und Wasserdämpfen ausgesetzt wird, zuvor in geschlossenen Cylindern auf ca. 500° C., unter Hindurchleiten eines schwachen Luftstroms, wobei aus dem gebildeten Chlormagnesium statt Salzsäure Chlor entwickelt wird, welches zur Darstellung von chlorsaurem Kali oder Chlorkalk etc. benutzt werden kann. Nach Entweichen des Chlors wird die Masse in dem oben bezeichneten Ofen, wie angegeben, weiter behandelt. — De la Souchère [2]) will Soda dadurch darstellen, dass er Schwefelnatriumlösung durch *Spatheisenstein* zersetzt, dessen Eisen in Eisensulfuret übergeht. (Nach Habich [3]) nicht zu empfehlen, da die Wirkung weder eine schnelle, noch eine vollständige ist. d. Redakt.) Bazin [4]) stellt Aetznatron durch Behandeln einer siedenden Lösung von Schwefelnatrium mit *Kupferoxyd* oder *Eisenoxyd* zersetzt dar (bekanntlich, was das Kupferoxyd betrifft, die alte Methode von C. P. Brückner [5]) und Persoz [6]); mit Eisenoxydhydrat findet allerdings eine fast vollständige Entschwefelung statt, doch ist immer die Bildung von färbendem Schwefeleisen-Schwefelnatrium [7]) zu befürchten. d. Redakt.). —

Die im vorigen Jahresberichte [8]) kurz erwähnte Arbeit von J. Mactear [9]) über die Rolle des Kohlenstoffs bei der Reduktion des Natriumsulfates ist nun *in extenso* veröffentlicht worden [10]). — Edm. Wm. Parnell [11]) (in Liverpool) stellt Aetznatron (E. P. Nr. 4144 vom 7. Nov. 1877) dar, indem er Soda- (oder Potaschen-) lösung unter Dampfdruck und bei höherer Temperatur in geschlossenen Apparaten mit Rührwerk durch Aetzkalk zersetzt. Während bei

1) Vergl. R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation 1866 p. 51 und 53.
2) De la Souchère, Technologiste 1878 p. 321.
3) Jahresbericht 1856 p. 68.
4) Bazin, Technologiste 1878 p. 289.
5) Vergl. R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation 1866 p. 39.
6) Journ. f. prakt. Chemie XVI p. 416.
7) Vergl. J. Kolb, Jahresbericht 1867 p. 182.
8) Jahresbericht 1878 p. 378.
9) Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1010 p. 148.
10) Wie wir vernehmen ist im Laboratorium Lunge's in Zürich eine kritische Arbeit über die obige Untersuchung von Mactear im Werke, die zu ganz anderen Resultaten führen soll. D. Redakt.
11) Edm. Wm. Parnell, Chem. Industrie 1878 Nr. 11 p. 364.

gewöhnlichem Luftdrucke Kalk das Carbonat nur bei 1,11 specifischem Gewicht zerlegt, ist es nach dem Patentinhaber möglich, Lösungen von 1,2 specifischem Gewicht zu zersetzen [1]). — F. Muck [2]) berichtet über das Vorkommen von Soda in den Grubenwässern Westfalens. —

δ) *Anhang: Wirthschaftliches über Sodafabrikation.*

Die wirthschaftlichen Verhältnisse der Sodaindustrie [3]) sind auch aus naheliegenden Gründen im Jahre 1878 Gegenstand eingehender Erörterungen gewesen. So beleuchtet Reinhold Hoffmann [4]) in einer eingehenden Abhandlung die deutsche Sodafabrikation und die Sodazölle, welche Robert Hasenclever [5]) zu einer Erwiderung Veranlassung giebt. Inzwischen ist durch die Feststellung des Tarifs die Sodafrage in Deutschland vorläufig erledigt. —

Nach Mactear war die gesammte Sodaproduktion Grossbritanniens

1862	1876
4,126,000 Ctr.	8,738,000 Ctr.

Chlor, Chlorkalk und Salzsäure.

J. Konigel-Weisberg [6]) führte eine Untersuchung aus über die Einwirkung von Chlorgas auf Barythydrat. Bariumhydroxyd $Ba(OH)_2$ wird durch Chlor nicht angegriffen. Die Chloraufnahme hängt von einem vorhandenen Wasserüberschusse ab; je mehr Wasser in dem Hydrate enthalten ist, desto mehr wird Chlor aufgenommen und zwar so lange, bis alles oder fast alles Bariumoxyd mit Chlor gesättigt ist. Durch die Einwirkung des Chlors erfolgt wahrscheinlich anfänglich die Bildung eines unterchlorigsauren Salzes neben Chlormetall. Das so gebildete unterchlorigsaure Salz zerfällt aber sogleich in chlorsaures Salz und Chlormetall, so dass man in dem erhaltenen Produkte nur verhältnissmässig kleine Mengen unterchloriger Säure aufzufinden vermag, während fast die ganze Chlormenge im Chlormetalle und chlorsauren Salze steckt, so dass man die Reaktion durch die bekannte Gleichung

$$6\ BaO + 6\ Cl_2 = 5\ BaCl_2 + Ba(ClO_3)_2$$

---

1) Vergl. auch das Zusatzpatent von Parnell und Simpson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1137; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 195; Chem. Zeit. 1879 Nr. 24 p. 320.

2) F. Muck, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 14 p. 109.

3) Jahresbericht 1877 p. 305 und 310; 1878 p. 386 und 389.

4) Reinhold Hoffmann, Chem. Industrie 1878 Nr. 10 p. 321.

5) Robert Hasenclever, Chem. Industrie 1878 Nr. 11 p. 359.

6) J. Konigel-Weisberg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 346, 551; Dingl. Journ. 232 p. 549; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 93; 6 p. 207; Archiv der Pharm. IX Nr. 6 p. 558.

ausdrücken kann. Bei Strontiumhydroxyd sei der Vorgang genau derselbe. —

George Whewell[1]) fand in einem Chlorkalk, der in auffallend kurzer Zeit feucht wurde (er hatte in 24 Stunden 25 Proc., in 48 Stunden 41 Proc., in 32 Stunden 52,3 Proc., in 96 Stunden 64,9 Proc., in 103 Stunden 69 Proc. Feuchtigkeit aus der Luft aufgenommen) und (nach der Angabe des Verkäufers) 35 Proc. wirksamen Chlor enthalten sollte, nur 28,6 Proc. Die Analyse des Chlorkalkes ergab:

Calcium	30,88
Chlor	58,13
Differenz (Sauerstoff etc.)	10,99
	100,00

Ueber Einwirkung von Salmiak auf Chlorkalk führte Th. Sulzer[2]) eine Untersuchung aus. Salmiak und Chlorkalk wirken schon in kleinen Mengen sehr heftig auf einander ein und das dabei entwickelte Gas explodirt zuweilen. Diese nicht durch Stoss herbeizuführende Explosion wird nach dem Verf. nicht durch Chlorstickstoff, sondern wahrscheinlich durch Zersetzung des unterchlorigsauren Ammoniaks bedingt. In Lagerräumen ist danach Chlorkalk von Ammoniaksalzen sorgfältig fernzuhalten und vor Ammoniakdämpfen zu schützen. Aus dem Verhalten des bei der Einwirkung 28procentigen Chlorkalks auf Salmiak entstehenden Gases auf Lackmus- und Curcumapier schliesst der Verf., dass bei Gegenwart von Wasser auch überschüssiger Chlorkalk dieser Art aus Salmiak Ammoniak frei mache. Staubtrockener, fast 38procentiger Chlorkalk (der Fabrik Rheinau) blieb beim Zusammenreiben mit dem doppelten Gewicht Salmiak unverändert und es entwickelt sich keine Spur Ammoniak; erst bei Wasserzusatz erfolgte starkes Aufschäumen und detonirten die einzelnen Gasblasen unter schwacher Lichtentwickelung. Da reines Calciumoxychlorid, wie sich der Verf. überzeugte, beim Zusammenreiben mit Salmiak ebenso Ammoniak entwickelt, wie Kalk oder Kalkhydrat, so glaubt sich der Verf. nach seinen Versuchen zu dem Schluss berechtigt, dass gesättigter Chlorkalk, in Uebereinstimmung mit Stahlschmidt[3]), weder freien Kalk noch Kalkhydrat, noch Calciumoxychlorid enthalte. Der 38procentige Chlorkalk gab ferner, mit 100 Th. Wasser angerieben und mit Salmiaklösung im Ueberschuss versetzt, eine vollkommen klare, nicht bleichende neutrale, unter Gasentwickelung allmälig sauer werdende Flüssigkeit und bietet dieses Verhalten sehr wahrscheinlich ein einfaches Merkmal eines gesättigten Chlorkalkes. —

J. Post[4]) (in Göttingen) untersuchte den Weldonschlamm und einige analoge Verbindungen des Mangandioxydes.

1) George Whewell, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1004 p. 80.
2) Th. Sulzer, Dingl. Journ. 230 p. 420; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 46; Chem. Centralbl. 1879 p. 50.
3) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 407.
4) J. Post, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1454.

Nach der Anschauungsweise von W. Weldon ist das bei dem Weldonprocesse sich bildende Mangandioxyd nicht als solches vorhanden, sondern gebunden an Kalk zu MnO_2, CaO, bezw. $(MnO_2)_2$ CaO. Ausserdem sind auch einige andere Mangandioxyd enthaltende Stoffe als salzartige Verbindungen analoger Art aufgefasst worden. Gorgeu [1]) beschreibt ein von ihm manganige Säure genanntes Mangandioxyd, welches er durch Behandlung des „rothen" Oxyds mit kochender concentrirter Salpetersäure erhielt. Neutrale Calcium-, Barium-, Magnesium-, Silbersalze, Natriumchlorid, Kaliumsulfat wurden durch Zusatz der „manganigen Säure" sauer. Gorgeu hat eine Reihe salzartiger Verbindungen dieser Säure beschrieben, deren Analysen ihn zu der Auffassung führte, es sei das Verhältniss von Base zu Säure in jenen Verbindungen 1 : 5. Z. B. $(MnO_2)_5$ MnO, $(MnO_2)_5$ CaO, $(MnO_2)_5$ K_2O [2]). Der Verf. hielt es für geeignet, den Weldonschlamm und die von Gorgeu als $(MnO_2)_5$ MnO und als $(MnO_2)_5$ OK_2 betrachteten Verbindungen zu untersuchen. Der Analyse dieser Körper stellen sich grosse Schwierigkeiten entgegen. Zunächst lassen sich die meisten dieser Verbindungen nur schlecht auswaschen. Eine andere Schwierigkeit zur Gewinnung eines festen, sicheren Ausgangspunktes stellte sich bei der Entwässerung der zu untersuchenden Proben heraus und bestand in der Unmöglichkeit, den Punkt genau festzustellen, bei dem alles Wasser aber noch kein Sauerstoff fortgegangen war. Alle hier besprochenen Körper sind so hygroskopisch, dass sie selbst neben Zinkchlorid Wasser anziehen. Beim Entwässern durch Erhitzen musste die Temperatur sehr hoch und meist bis auf 300° und darüber gesteigert werden, bevor man zu einem unveränderlichen Gewichte gelangte. Das Aussehen der Proben war nach einer solchen Behandlung nicht verändert. Der gewöhnlichen Annahme nach sollte Mangandioxyd bei einer Temperatur von 360° noch keinen Sauerstoff verlieren. Es zeigte sich jedoch, dass dieselbe Substanz bei verschiedenen, wenn auch nicht entfernt liegenden Temperaturen, Gewichtsbeständigkeit erlangte, und dass die gefundenen Sauerstoffmengen dem entsprechend verschieden waren. Die Details der Analysen, hinsichtlich deren auf das Original verwiesen werden muss, zeigen, dass das Verhältniss von Mangandioxyd und Calcium, Kalium u. s. w. („Basis" wie es Weldon nennt) gegenüber den Angaben von Weldon und Gorgeu ein noch ungünstigeres sei als aus den mitgetheilten Angaben hervorgeht. Der vom Verf. untersuchte „Weldonschlamm", aus der Pauli'schen Fabrik Rheinau bei Mannheim stammend, besteht, ausgekocht und an der Luft getrocknet, aus sehr kleinen, schwarzen glänzenden Flittern, an denen sich unter dem Mikroskop keinerlei regelmässige Gestaltung erkennen liess. Er ist im höchsten Grade hygroskopisch und enthält neben Mangan (als

---

1) Vergl. Annal. de chim. et de phys. 1863 (2) LXVI p. 153; im Auszuge Chem. Centralbl. 1863 p. 145.

2) Graham-Otto, Lehrbuch der anorgan. Chemie, 4. Aufl. II. Abtheil. Braunschweig 1863 p. 977.

Hauptbestandtheil) Calcium, Magnesium, Eisen, Aluminium, Spuren von Kobalt (aus dem Braunstein stammend), ferner Wasser, Kohlensäure, kleine Mengen von Salzsäure, Schwefelsäure und (auffallenderweise) Salpetersäure. Beim Behandeln des getrockneten Schlammes mit Salzsäure entwickelte sich schon in der Kälte Chlor, der Schlamm löste sich unter Zurücklassung einer zur Untersuchung nicht ausreichenden Menge eines Rückstandes, welcher mit dem Eisenoxyd abfiltrirt wurde. Dass Kohlensäure in dem Schlamm vorhanden sein müsse, liess sich von vornherein aus dem Umstande schliessen, dass ja bei der Darstellung des Schlammes 5—6 Stunden lang kräftig atmosphärische Luft, nach A. Lamy[1]) 112,320 Cubikm. durch die Aetzkalk enthaltende (und daher alkalisch reagirende) Masse gepresst wird. Die Schwierigkeit der Erkennung der Kohlensäure scheint Veranlassung gewesen zu sein, dass dasselbe bis jetzt übersehen wurde. Die Bestimmungen ergaben durchweg einen etwa dreimal geringeren Gehalt an Calcium als der Weldon'schen Formel entspricht, wie aus nachstehenden Analysen hervorgeht:

Nr.	*Gefunden*							CaO[2])
	H_2O	CO_2	MnO_2	MnO	CaO	MgO	Fe_2O_3	
1	.	.	76,83	14,84	5,58	1,58	1,53	18,72
2	.	.	75,58	16,24	5,56	.	1,88	18,40
3	.	.	69,73	.	6,09	.	.	16,97
4	.	.	72,30	18,91	.	1,09	1,36	.
5	.	.	76,09	.	.	1,20	.	.
6	22,69	.	.	.	.	.	.	.
7	21,14	.	.	.	.	.	.	.
8	25,00	.	.	.	.	.	.	.
9	.	2,31	.	.	.	.	.	.
10	.	2,39	.	.	.	.	.	.

Die Verbindung $(MnO_2)_5$ MnO wurde nach der Angabe vo Gorgeu durch Hindurchleiten von Chlor durch Wasser, in dem reine Mangancarbonat vertheilt war, dargestellt, bis zum Verschwinden de Manganreaktion im Waschwasser mit Wasser ausgekocht und durc Erhitzen auf 300° und darüber entwässert. Die Verbindung $(MnO_2)_5K_2$(wurde durch Hindurchleiten von Kohlensäure durch eine Lösung vo Kaliummanganat erhalten; der entstehende Niederschlag soll di fragliche Verbindung darstellen. Bei allen Analysen, die der Ver ausführte, wurde niemals auch nur die Hälfte der von Gorgeu' Formel beanspruchten Menge Alkali gefunden und diese war höch wahrscheinlich an Kohlensäure gebunden. —

1) Jahresbericht 1878 p. 393.

2) Der Kalk, *berechnet* nach der von Weldon aufgestellten Forme $(MnO_2)_2CaO$, wobei die gefundene Menge von Mangandioxyd zu Grund gelegt ist.

Gorgeu[1]) stellt künstlichen Braunstein dar, indem er salpetersaures Manganoxyd nach und nach und lange Zeit auf 158 bis 162° erhitzt[2]). Das erhaltene Produkt hat alle Eigenschaften des Polianits. Verf. glaubt, dass Polianit und Pyrolusit auf diese Weise in der Natur entstanden seien. — W. W. Fisher[3]) führte eine Untersuchung aus über die Einwirkung von Salzsäure auf Mangansuperoxyd. Er fand, dass, wenn höhere Oxyde als das Oxydul mit überschüssiger starker Säure behandelt werden, braune Flüssigkeiten entstehen, welche eine höher gechlorte Manganverbindung, wahrscheinlich $MnCl_4$, enthalten. Diese zerfällt leicht in Manganchlorür und freies Chlor und beim Verdünnen mit Wasser wird Mangansuperoxydhydrat gebildet. Durch einen grossen Ueberschuss von Salzsäure oder alkalischen Chloriden scheint die Verbindung $MnCl_4$ beständiger zu werden. — S. U. Pickering[4]) gelangte zu anderen Resultaten. Wird eine Lösung von Mangansuperoxyd in starker Salzsäure mit Wasser versetzt, so entsteht ein Niederschlag, dessen Zusammensetzung zwischen 30 MnO_2, 5 MnO, 36 MnO_2 und 5 MnO variirt. Das Mangan, welches in dem Niederschlage als Dioxyd enthalten ist, verhält sich zu dem lose gebundenen Chlor des höheren Chlorides, aus dem es gefällt ist, wie 1 : 2 At., die ganze Menge des gefällten Mangans zu jenem Cl wie 1 : 1,74 (ungefällt). Benutzt man zur Lösung des Superoxydes eine schwächere Salzsäure, so wird der Gehalt an höherem Chlorid nicht vermindert: dieses sei nicht $MnCl_4$ (Fisher), sondern Mn_2Cl_6. Für diese Reaktionen giebt der Verf. folgende Gleichungen an:

$$Mn_2O_3 + 6\,HCl = Mn_2Cl_6 + 3\,H_2O$$
$$2\,MnO_2 + 8\,HCl = Mn_2Cl_6 + Cl_2 + 4\,H_2O$$
$$x[M_2C_6 + 2\,H_2O = MnO_2 + MnCl_2 + 4\,HCl]$$
$$y[Mn_2Cl_6 + 3\,H_2O = Mn_2O_3 + 6\,HCl],$$

wo x : y in der Regel = 6 : 1 ist.

G. Lunge[5]) referirt über die neueren Fortschritte in der Condensation der Salzsäure (bei der Sulfatbereitung); siehe Seite 305.

Th. Schlösing[6]) (in Paris) liess sich ein Verfahren der Abscheidung von Dämpfen aus Gasen oder anderen Dämpfen, mit welchen jene gemischt sind, patentiren (E. P. Nr. 643 vom 13. Februar 1878). Die Methode, durch Abkühlung flüchtiger Körper aus Gasen abzuscheiden, ist oft unwirksam, und selbst wenn Absorptions-

---

1) Gorgeu, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1706.

2) Ueber die Regeneration von Braunstein mittelst Natriumnitrat siehe die Arbeiten von P. Hofmann, E. Richters u. A., Jahresbericht 1868 p. 197 und 224; 1869 p. 203.

3) W. W. Fisher, Chemic. News 1878 XXXVII p. 250.

4) S. U. Pickering, Chemic. News 1879 XXXIX p. 225; Chem Centralbl. 1879 p. 467.

5) G. Lunge, Dingl. Journ. 231 p. 159.

6) Th. Schlösing, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 207; Chem. Industrie 1878 Nr. 2 p. 44; Chem. Zeit. 1879 Nr. 8 p. 88.

mittel angewendet werden, welche mit jenen mehr oder weniger feste Verbindungen eingehen, ist der Zweck häufig nur unter Anwendung sehr grosser Apparate erreichbar. Die Abkühlung hat auf die Körper, welche in dem sie umgebenden Medium gewissermaassen suspendirt sind, die Wirkung, sie ihrer Dampfspannung zu berauben, so dass sie allein in Folge des mechanischen Stromes auf langem Wege mit den Absorptionsmitteln in Berührung kommen, während andererseits, wenn Tension vorhanden ist, die Absorption selbst eine continuirliche Strömung des flüchtigen Körpers nach der Absorptionsfläche bewirkt. Das Verfahren des Patentinhabers besteht nur darin, eine solche Temperatur der Körper zu erhalten oder zu erzeugen, dass diese während der Absorption eine gewisse Dampfspannung behalten. Die Absorption geht auf diese Weise rasch und vollständig vor sich, und die Apparate gestatten eine erhebliche Vereinfachung und Raumersparniss. So werden bei der Absorption von *Salzsäure* die Dimensionen der Condensirthürme bedeutend verringert. Die Temperatur der Gasmischung, welche Salzsäure enthält, ist beim Eintritt bedeutend über 100°. Infolge dieser wird ein Theil des herabfliessenden Wassers in Dampf verwandelt, und die Temperatur im Innern des Thurmes steigt bald auf 100°. Der Wasserzufluss oben wird so regulirt, dass immer flüssiges Wasser herabfliesst. Obgleich dies nahezu 100° hat, so absorbirt es doch so viel Salzsäure, dass das stabile Hydrat von 108° Siedepunkt (mit 18,5 Proc. HCl) ensteht. Die Thürme können 10, ja 20mal kleiner sein, als dies bis jetzt der Fall ist, und dennoch entweicht nicht die geringste Spur Salzsäuregas. Da *Schwefelsäure* unter 160° keine erhebliche Tension besitzt, so muss zur Absorption derselben ein Stoff angewendet werden, welcher die Säure bei einer höheren Temperatur als 160° zurückzuhalten vermag. Dazu empfiehlt nun der Patentträger Kochsalz. Die Gase, welche Schwefelsäuredämpfe enthalten, treten mit einer Temperatur von 300—400° in ein mit Kochsalzstücken gefülltes Gefäss. Am unteren Ende fliesst geschmolzenes Sulfat aus. Die entstandenen Salzsäuredämpfe werden in einem Apparat, wie oben beschrieben, absorbirt. Die Absorption von *Salpetersäure*dämpfen geschieht in ähnlicher Weise, wie die von Salzsäure. Es bildet sich das Hydrat mit 4 Mol. Wasser vom Siedepunkt 123°. *Ammoniakgas* hat schon bei gewöhnlicher Temperatur genügende Spannung. Aber häufig befindet sich das Ammoniak in Gasgemischen in Verbindung mit Säuren, besonders Kohlensäure (beim Ammoniak-Sodaprocess), welche Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur keine Spannung haben. Die mangelhafte Absorption des Ammoniumcarbonats sei die Hauptquelle des Ammoniakverlustes bei dem Solvay'schen Sodaverfahren. Der Patentinhaber bringt nun die Temperatur des Gasgemisches auf 120—130°. Ob bei dieser Temperatur Dissociation zwischen Säuren und Alkali stattfindet, sei gleichgültig. Die Mischung wird am unteren Ende in einen mit Koksstücken gefüllten Thurm geleitet, welchen Schwefelsäure durchsickert. Die Schnelligkeit der Absorption und die

Kleinheit des erforderlichen Raumes soll erstaunlich sein. Hat man mit Gaswasser zu thun, so wird für die Destillation viel Wärme verbraucht. Der Patentträger benutzt den vom Ammoniak befreiten, aus dem Absorptionsthurm austretenden Dampf zur Erwärmung von Destillationsapparaten. G. Lunge[1]) weist darauf hin, dass das im Vorstehenden besprochene Verfahren allen bisherigen Erfahrungen direkt widerspreche. Die Grundlage einer guten Salzsäurecondensation sei gute Abkühlung der Gase vor und womöglich auch während der Absorption durch Wasser. Wenn dem salzsäurehaltigen Gasgemisch die entsprechende Tension erhalten bleiben solle, um ein Strömen nach den Condensationsflächen zu veranlassen und in Folge dessen geringere Dimensionen der Absorptionsapparate zu ermöglichen, so sei gerade beim Salzsäuregas die vom Erfinder angegebene Temperatur von 100° nicht nöthig, denn Salzsäuregas besitzt bei + 10° noch 40 Atm. Spannung. Bei Absorption des 100° warmen Salzsäuregases durch Wasser würde soviel Wärme frei werden, dass das (nach Roscoe bei 110° siedende, 20,24procentige) stabile Hydrat abdestilliren würde und in einem besonderen „erkalteten" Apparat zu condensiren wäre. Zur Condensation der Schwefelsäure, welche bei 300—400° in mit Kochsalzstücken gefüllten Gefässen geschehe, solle dann wieder die entweichende Salzsäure in obiger Weise condensirt (oder nicht condensirt) werden. Nach Carnelley schmilzt Natriumsulfat bei 865, Kochsalz bei 776°; die Temperatur in dem erwähnten Apparat wird daher etwa 1000° betragen müssen, damit trotz der Wärmebindung beim Schmelzen unten geschmolzenes Sulfat abfliesse. Obwol Ammoniak eine viel geringere Spannung (6,9 Atm. bei + 15,5°) als Salzsäure besitzt, so sei diese doch nach dem Patentinhaber genügend; dagegen soll die Verbindung des Ammoniaks mit Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Spannung haben, weshalb der Absorptionsapparat auf 120—130° zu erwärmen sei. —

Jod- und Bromfabrikation.

Otto Schott[2]) (in Witten) fand sich veranlasst, bei Inbetriebsetzung einer Jodfabrik in Spanien eine leichte und schnell auszuführende Bestimmungsmethode des Jods in den Aschen der Seepflanzen zu ermitteln, um danach den Werth der angekauften Rohmaterialien binnen kurzer Zeit und bei höchstmöglicher Genauigkeit festzustellen. Die Genauigkeit der analytischen Methoden ist, wie aus dem geringen Gehalte des Varecs an Jod hervorgeht (0,1—1,5 Proc. J) von grosser Wichtigkeit, da selbst geringe Abweichungen der Analysenergebnisse leicht beträchtliche Unterschiede im Werthe des Materials und in den Betriebs-

1) G. Lunge, Dingl. Journ. 231 p. 443; Chem. Industrie 1879 Nr. 4 p. 137.

2) Otto Schott, Zeitschrift für analyt. Chemie 1879 XVIII p. 443 (vom Verf. der Redaktion den 5. August 1879 übersendet).

resultaten veranlassen. Unter den verschiedenen Wegen, die dem Verf. sich darboten, wählte Er den, aus den in Lösung gebrachten Salzen des Varecs das Jod vermittelst einer Ferrilösung (entweder Ferrisulfat oder Ferri-Ammon-Alaun) in eine vorgeschlagene Jodkaliumlösung (in einem besonderen, von dem Verf. in der Originalmittheilung ausführlich beschriebenen Apparat) zu destilliren und mittelst Natriumthiosulfat titriranalytisch zu bestimmen. Auf gewichtsanalytischem Wege mittelst Palladiumchlorürs gab ein Varec aus Cudillero (Nordküste Spaniens): 0,376 Proc. Jod. Derselbe Varec nach des Verf.'s Verfahren in Wasser gelöst und das freie Jod abdestillirt lieferte:

0,328 Proc. Jod
0,338 „ „
0,305 „ „
0,338 „ „

Der nämliche Varec unter Extraktion der Jodmetalle mit Alkohol und Bestimmung des Jods nach Golfier-Besseyre[1]) gab:

0,338 Proc. Jod
0,364 „ „
0,304 „ „

2 mit besonderer Sorgfalt in Gegenwart des Verf.'s hergestellte Varecsorten aus Obiñana ergaben:

I. Sorte: 1,701 Proc. Jod
1,676 „ „
II. Sorte: 1,426 „ „
1,426 „ „

W. B. Bones[2]) fand in der Asche einer Abart von Laminaria, an den Küsten Californiens in grosser Menge wachsend 0,995 Proc. (fast 1 Proc.!) Jod. Analytische Methode und Belege fehlen. —

R. Galloway[3]) bespricht in einer Abhandlung über die Gewinnung von Brom und Jod aus Kelp die Missstände des bisher zu dem Zweck befolgten Verfahrens, wonach diese beiden Elemente aus ihren Alkaliverbindungen durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure successive abgeschieden werden und eine Trennung beider nur sehr schwierig ist. Er schlägt auf Grund seiner Erfahrungen über diesen Gegenstand nachstehende Modifikation vor. Die Lösung des Kelps wird zunächst, vor dem Zusatze des Chlorwassers, durch Schwefel-

1) Die Jodbestimmung nach Golfier-Besseyre (Annal. de chim. et de phys. (3) XXXIII p. 14; Journ. f. prakt. Chemie 1852 LIV p. 263) besteht darin, so lange Chlorwasser von unbestimmtem Werth zu der Lösung der Varecsalze zu setzen, bis das anfangs ausgeschiedene Jod in Fünffach-Chlorjod übergegangen ist (Endreaktion Chloroform oder Stärke) und dann durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Jodkalium den dem JCl_5gehalt entsprechenden Jodgehalt — also das Sechsfache der ursprünglichen Menge — mittelst Natriumthiosulfat zu ermitteln.

2) W. B. Bones, Scientif. American Supplem. 1878 p. 2265; Dingl. [illegible]. 230 p. 513.

3) R. Galloway, Chemic. News 1878 XXXVIII Nr. 982 p. 146 (im [illegible]ge Chem. Zeit. 1878 Nr. 43 p. 445; Chem. Industrie 1878 Nr. 11 p. 362).

säure neutral gemacht, und da dieselbe, wie der Verf. angiebt, Thonerde enthält, durch welche die Lösung schleimig und zum Krystallisiren ungeeignet gemacht wird, so empfiehlt sich, vor dem Abdampfen (zur Gewinnung der letzten Antheile von Chlorkalium) die Flüssigkeit beinahe zu neutralisiren. Nach der Extraktion der letzten Antheile Chlorkalium wird die Flüssigkeit neutralisirt und dann in ein graduirtes Gefäss gebracht; dann versetzt man eine genau abgemessene kleine Menge derselben mit etwas Schwefelkohlenstoff und fügt schliesslich aus einem ebenfalls graduirten Gefässe Chlorwasser bis genau zum Verschwinden der violetten Färbung hinzu. Nachdem man die zur Entfärbung des Jods, d. i. zur Umwandlung desselben in Chlorjod (Pentachlorid) erforderliche Menge Chlorwasser genau gemerkt hat, vermischt man die (gleichfalls gemessene) ganze Menge der Flüssigkeit mit dem erforderlichen, nach den Ergebnissen des im Kleinen ausgeführten Versuchs bestimmten Volum Chlorwasser. Das in der Flüssigkeit (in Folge seiner Löslichkeit in Wasser) zurückbleibende Jod kann mittelst Schwefelkohlenstoff oder Benzol ausgezogen werden. Nach der Extraktion des Jods wird die Flüssigkeit, unter Beobachtung gleicher Vorsichtsmaassregeln, zur Gewinnung des Broms mit Chlorwasser behandelt; da aber die Chlorbromverbindung ein Monochlorid ist, so muss die Hälfte — und nicht, wie behufs der Gewinnung des Jods, nur ein Sechstel — der bezüglichen Menge Chlorwasser der abgemessenen grösseren Portion der Lauge hinzugefügt werden. Sollte man es, um die Flüssigkeit nicht zu stark verdünnen zu müssen, vorziehen, nicht die ganze Menge des vorhandenen Jods und Broms mit Chlorwasser auszuziehen, so kann man zunächst einen Theil durch Chlorgas fällen und den Rest in der angegebenen Weise mit Chlorwasser gewinnen. Das Verfahren ist nicht nur rasch ausführbar, sondern auch äusserst genau, insofern es die Ueberführung einer quantitativ analytischen Operation in einen technischen Process ist. Nach der Extraktion des Jods lassen sich die in Lösung zurückgebliebenen Alkalisalze mit leichter Mühe vollständig gewinnen. Das ausgefällte Jod muss resublimirt werden. — Dubreuil[1]) (in Paris) liess sich ein Verfahren zur direkten Gewinnung aller in dem Varec enthaltenen nutzbaren Salze, hauptsächlich des Jods und Broms patentiren (D. R. P. Nr. 6896 vom 9. Januar 1879). Die Tange werden durch Zerfaserungs- oder Schleifmaschinen zerkleinert und der Brei in Behältern gesammelt. Zur Klärung wird mindestens 4 Proc. Kalkmilch zugesetzt, die durch mit Dampf betriebene Rührer innig mit dem Brei vermengt wird. Nach zwölfstündigem Stehen wird das Gemenge, um allen Saft zu gewinnen, in hydraulische Pressen oder Trockenapparate gebracht. Der Saft bleibt einige Zeit ruhig stehen, wird dann decantirt und in bekannter Weise auf Jod verarbeitet. Die Rückstände werden ausgewaschen und das Waschwasser zum Löschen

---

1) Dubreuil, Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 316; Chem. Zeit. 1879 Nr. 36 p. 513.



neuer Mengen Kalk verwendet. Die Fabrikationsrückstände sind als Dünger verwerthbar[1]). —

Henry S. Wellcome[2]) beschreibt die Fabrikation des Broms in den Vereinigten Staaten[3]). Die einzige Quelle von Wichtigkeit für die Bromdarstellung ist die Mutterlauge der Salinen. Die mittelst einer Pumpe aus dem Brunnenschacht gehobene Soole zeigt 9° B. und wird in bekannter Weise auf Salz verarbeitet. Die entstehende Mutterlauge, die eine Dichte von 30 bis 38° B. zeigt, wird bis auf 45° B. abgedampft, wobei sich noch reichlich unreines Salz abscheidet. Die hierbei fallende Mutterlauge, die alles Brom enthält, wird in steinernen Destillirapparaten mit Chlorentwicklern destillirt und das entweichende Brom condensirt. Die neueren Vorrichtungen zum Verdichten der Bromdämpfe rühren von W. Arvine her. Die Hauptproducenten von Brom sind Victor G. Bloede und Co. in Parkersburg (Westvirginien), Hermann Lemer in Mason City (Westvirginien), John J. Jubler in Pomeroy (Ohio) und die *Mason City Salt and Mining Company.* Die Bromgewinnung begann in der Nähe von Parkersburg und zwar durch Hegemann, einem dänischen Chemiker, welcher das Pfund Brom zu 6—8 Dollar lieferte. Gegenwärtig ist Hermann Lemer (früher ein armer Schuster aus Natrona in Pennsylvanien) der bedeutendste Bromfabrikant der Vereinigten Staaten. Die Produktionsfähigkeit der amerikanischen Bromfabriken beträgt etwa 3000 Pfd. täglich, während die faktische Produktion 1000 Pfd. wol kaum überschreitet. —

E. Schering[4]) machte äusserst schätzbare Mittheilungen über Fabrikation von Jodkalium. Von den verschiedenen in Vorschlag gebrachten und in die Praxis eingeführten Methoden zur Gewinnung von Jodkalium kommen als besonders geeignet für die Fabrikation im Grossen die folgenden Darstellungsweisen hauptsächlich in Betracht: 1) Umsetzung von Jodbarium, erhalten aus Schwefelbarium und Jod, mit schwefelsaurem Kali. 2) Eintragen von Jod in Kalilauge und Schmelzen der eingetrockneten Masse (bestehend aus Jodkalium und jodsaurem Kali) mit Kohle. 3) Umsetzung von Eisenjodürjodid mit kohlensaurem Kali. Alle drei Methoden können, jede für sich, befriedigende Resultate liefern und werden bei Abwägung ihrer Vortheile und Nachtheile hauptsächlich die speciellen Fabrikations- und lokalen Verhältnisse entscheiden. Bei *Methode* 1 hat die Darstellung eines gleichmässig hochprocentigen Schwefelbariums einige Schwierigkeiten; die nicht zu vermeidende lästige Schwefelwasserstoffentwickelung bei

---

1) Vergl. Herland's Methode, Jahresbericht 1876 p. 343 und 428.
2) Henry S. Wellcome, Monit. scientif. 1879 Nr. 452 p. 905.
3) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 195; 1873 p. 286.
4) E. Schering, Chem. Industrie 1879 Nr. 1 p. 2; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1008 p. 118; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 156; Dingl. Journ. 232 p. 548; Chem. Centralbl. 1879 p. 250; Pharm. Centralhalle XX p. 88; Archiv d. Pharm. XI Heft 4 p. 362.

der Verarbeitung des Schwefelbariums, sowie das zeitraubende Auswaschen des schwefelsauren Baryts sind weitere Nachtheile dieser Methode. Vortheilhaft erscheint jedoch hierbei die Anwendung des schwefelsauren Kalis, welches billiger und reiner als kohlensaures im Handel zu haben ist, sowie der Umstand, dass der bei der Operation erhaltene gefällte schwefelsaure Baryt sich sehr gut wieder zur Darstellung von Schwefelbarium eignet, so dass der ganze Process in Bezug auf das verwendete Barytsalz als ein geschlossener erscheint. Man erhält auch nach dieser Methode, falls die Operationen richtig vorgenommen und namentlich keine Schwefelverbindungen unzersetzt geblieben sind, sehr schöne wasserhelle Laugen, welche die im Handel vielfach gewünschten porcellanartigen Jodkaliumkrystalle liefern. Der Verf. hat längere Zeit mit bestem Erfolge nach dieser Methode gearbeitet, musste dieselbe jedoch schliesslich der lästigen Schwefelwasserstoffentwicklung wegen verlassen. Bei *Methode* 2 lässt sich zwar, ohne dass man einen Niederschlag auszuwaschen hätte, sofort eine sehr concentrirte Jodkaliumlauge erhalten, jedoch ist hierbei die vorherige Darstellung von Kalilauge erforderlich; das Eintrocknen der durch Eintragen von Jod in Kalilauge erhaltenen Lösung von Jodkalium und jodsaurem Kali ist ausserdem eine so umständliche und zeitraubende Arbeit und das Schmelzen erfordert so viel Brennmaterial, dass Verf. schliesslich der *Methode* 3 den Vorzug gab. Es fällt bei dieser letzten Methode zunächst die immerhin umständliche vorangehende Darstellung eines Präparates, wie Schwefelbarium oder Kalilauge (bei den ersteren Methoden) fort; das Eisenjodürjodid lässt sich mit grosser Leichtigkeit in einigen Stunden herstellen, und wird die erhaltene Lösung direkt mit kohlensaurem Kali gefällt; der dichte Niederschlag ist leicht auszuwaschen; die verdünnten Waschwässer dienen zu neuen Ansätzen. Zur Erzielung der schönen würfelförmigen porcellanartigen Jodkaliumkrystalle, wie sie im Handel verlangt werden, hat man bei *Methode* 1 darauf zu achten, dass die Schwefelbariumlösung durch das Jod vollständig zersetzt wird; gehen alkalische Schwefelverbindungen in die Jodkaliumlauge über, so erhält man unansehnliche glasartige Krystalle. Enthält die Lauge Schwefeleisen, welches, wie es scheint, in heisser Jodkaliumlösung löslich ist, so scheidet sich dasselbe beim Erkalten aus und ertheilt den Jodkaliumkrystallen eine bläuliche Färbung. War Jod, selbst in geringen Mengen, überschüssig angewendet, so gehen häufig die im Schwefelbarium enthaltenen anderen Metalle in Lösung und man erhält in diesem Falle ebenfalls unansehnliche und häufig sogar gefärbte Jodkaliumkrystalle. *Methode* 2 kann bei ungleichmässigem Schmelzen eine jodsäurehaltige, bei Verwendung nicht ganz schwefelsäurefreier Kalilauge, Schwefelkalium enthaltende Jodkaliumlauge liefern. Beide in gleichem Maasse schädliche Verunreinigungen sind vor der Krystallisation zu entfernen. Die *Methode* 3 endlich, bei welcher Schwefelverbindungen und jodsaures Kali (wie bei 1 und 2) ausgeschlossen bleiben, liefert bei vorsichtigem Operiren sofort eine reine

Lauge, die mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali gekocht, keine Spur von Eisen enthält. — Ausser den oben erwähnten Verunreinigungen sind auch gewisse fremde Salze (namentlich Natronsalze) in der Jodkaliumlauge ein Hinderniss für die Gewinnung schöner porcellanartiger Jodkaliumkrystalle. Als Bedingungen zur Gewinnung letzterer sind im Allgemeinen zu bezeichnen: Freisein der Laugen von Schwefelverbindungen, gehörige Alkalinität, eine bestimmte Concentration und langsames Erkalten. Manche Fabrikanten schliessen dadurch jede Schwefelverbindung in der Lauge aus und erzielen somit sicher porcellanartige Krystalle, dass sie eine Spur jodsauren Kalis in der Lauge belassen. Ein so erhaltenes Jodkalium wird jedoch mit der Zeit gelb; das jodsaure Kali wird demnach zu einer sehr gefährlichen Verunreinigung des Jodkaliums. Sehr unangenehm kann bei der Jodkaliumdarstellung ein Bleigehalt des verwendeten Jodes werden, da das Blei in Folge der Löslichkeit von Jodblei in Jodkalium, namentlich in concentrirten Lösungen, in die Jodkaliumlauge übergeht. Schwefelwasserstoff vermag nämlich aus solchen concentrirten Jodkaliumlösungen das Blei nicht vollständig auszufällen, denn nach der Sättigung mit Schwefelwasserstoff liefert die Lauge citronengelbe noch bleihaltige Krystalle, die nach Rammelsberg in ihren Formen Abweichungen von denen des reinen Jodkaliums zeigen. Vollständig kann das Blei nur aus sehr verdünnten Lösungen von Jodkalium mittels Schwefelwasserstoff gefällt werden. Da nun eine solche Verdünnung des nöthig werdenden Eindampfens wegen bei der Verarbeitung vieler Centner Jodkalium einen unverhältnissmässigen Aufwand von Arbeit und Kosten verursacht, so hat man beim Einkauf auf ein bleifreies Jod zu achten, resp. kann vom Fabrikanten für bleihaltiges Jod nur ein entsprechend niedrigerer Preis gezahlt werden. Jodkalium wird zum allergrössten Theil für medicinische, zum allerkleinsten Theil für photographische Zwecke verwendet; es darf daher keine nachweisbare Spur von kohlensaurem Alkali enthalten. Im anderen Falle würde z. B. eine vom Arzte verordnete Lösung einer geringen Menge Jod in Jodkalium durch Einwirkung des Alkali auf das freie Jod in ihrer Wirkung geschwächt und unter Bildung von Jodkalium und jodsaurem Kali mehr oder weniger entfärbt werden. Kohlensaures Kali enthaltendes Jodkalium ist auch für photographische Zwecke ganz unbrauchbar, indem es, wie der Photograph sich ausdrückt, verschleierte Bilder liefert. Mit Recht ist daher von dem Jodkalium zu verlangen, dass es sich ganz indifferent gegen Barytsalze verhalte. Vollkommen chlorfrei wird man das Jodkalium deshalb nie erhalten, weil das Jod des Handels häufig chlorhaltig ist, selbst das sublimirte enthält sehr oft Spuren davon, und weil auch bei dem zur Darstellung verwendeten Kali carbonicum nach der Pharm. germ. Spuren von Chlor zugelassen sind. Hauptsächlich muss man darauf achten, dass das Jodkalium vollständig trocken ist, alsdann hält es sich, wenn es sonst rein ist, unverändert: enthält es kohlensaures Kali, so wird es feucht und allmälig gelb, letzteres, wie oben erwähnt,

um so leichter, wenn es auch nur Spuren von Jodsäure enthält. — Jul. Philipp[1]) bestimmte den Erstarrungspunkt des Broms. Reines Brom erstarrt bei —7,2 bis —7,3°, nicht gereinigtes bei —9 bis —10°; chlorhaltiges wird bei —15° noch nicht fest; Jodgehalt erhöht den Gefrierpunkt wenig. —

Ueber die südamerikanische Jodproduktion giebt G. Langbein[2]) folgende authentische Notizen. Die Jodproduktion in der Provinz Tarapacá (Peru) hat in den letzten Jahren einen mächtigen Aufschwung genommen, veranlasst durch die in Folge der zwischen schottischen, französischen und peruanischen Producenten abgeschlossenen Coalition quotirten höheren Preise. Während früher nur 4 Etablissements ihre Mutterlaugen von der Versiedung des salpeterhaltigen Rohmaterials auf Jod verarbeiteten, geschieht dies gegenwärtig in 8 Siedereien mit einer Produktion von etwa 2800 Ctr. Jod im Jahre und es sind noch 3 neue Jodfabriken in Anlage begriffen, so dass die Produktion für 1879 muthmaasslich 3500 bis 3800 Ctr. betragen wird. Ausserdem sieht die im Bau begriffene Jodfabrik der Salpetersiederei im bolivianischen Hafen Antofagasta ihrer baldigen Vollendung entgegen, welche, nach dem Jodgehalte ihres täglich verarbeiteten Rohmaterials berechnet, mit einer jährlichen Produktion von 2000 Ctr. in den Markt eintreten wird. Die Verfahren zur Abscheidung des Jodes aus seinen Verbindungen in den Mutterlaugen lassen sich, einige unwesentliche technische Verschiedenheiten abgerechnet, in folgende 3 Klassen bringen: 1) Die Mutterlaugen von der Krystallisation des Salpeters werden ohne vorhergehende Concentration mit einer dem Jodgehalte entsprechenden Menge Lösung von Natriumsulfit versetzt, das aus dem Natriumjodat dadurch abgeschiedene Jod durch leinene Beutel filtrirt, gewaschen, gepresst und sublimirt. 2) Die Mutterlaugen werden mit Natriumsulfit oder Bisulfit bis zur Ueberführung des gefällten Jodes in Jodwasserstoffsäure versetzt und diese durch eine Auflösung von Kupfersulfat und Natronsulfit als Kupferjodür niedergeschlagen. 3) Der Jodgehalt wird in den Mutterlaugen durch fraktionirte Verdampfung und Krystallisation derselben angereichert und das Jod aus den Laugen mit der dem Jodgehalte äquivalenten Menge Natriumbisulfit oder Natriumthiosulfat in angesäuerter Lösung abdestillirt. — C. Deite[3]) bringt eine Schilderung der Jodindustrie in Frankreich (im wesentlichen eine Bearbeitung der unter „Literatur“ aufgeführten Brochüre von J. Pellieux).

---

1) Jul. Philipp, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1425; Chem. Centralbl. 1879 p. 564.

2) Aus einem Schreiben des Herrn Fabrikdirektors Dr. G. Langbein (Oficina San Juan, Peru) an Rud. v. Wagner in Würzburg (vergl. Dingl. Journ. 232 p. 171; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1012 p. 172; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 87; Chem. Centralbl. 1879 p. 250; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 107).

3) C. Deite, Dingl. Journ. 230 p. 53.

Literatur.

1) Pellieux, L'Industrie française de l'Jode à l'Exposition de 1878. Brest, Imprimerie et Lithographie J. B. Gadreau, rue de Siam. 1878.

2) Produits chimiques extraits des Soudes de Varech. Usine du Conquet (Finistère), France. Exposition universelle 1878. Tissier aimé et Fils.

Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate.

Bezüglich der Darstellung von Phosphor macht J. Readman[1]) darauf aufmerksam, dass die auf Phosphor verarbeiteten natürlichen Phosphate durch Schwefelsäure nicht wie fälschlich allgemein angenommen, nur zu saurem Phosphat, sondern vollständig zu Gyps und freier Phosphorsäure zersetzt werden und zwar in grossen mit mechanischen Rührvorrichtungen versehenen Cylindern durch eine Schwefelsäure von 110—115° Tw. Man scheidet dann den gebildeten Gyps durch Filtration ab, dampft das Filtrat auf 80—90° T. ein, mischt es dann mit grober Holzkohle und trocknet in einem Muffelofen. Das getrocknete Gemisch unterwirft man dann in Retorten aus Stourbridgethon von etwa 30—40 Pfund Inhalt einer Temperatur bis zu voller Rothglühhitze, wobei der dampfförmig freiwerdende Phosphor durch ein angefügtes Eisenrohr nach der mit Wasser gefüllten Vorlage entweicht. Das saure Calciumphosphat würde hierzu nicht zu gebrauchen sein, weil einmal der Kalk umfangreichere Retorten, wie auch eine höhere Zersetzungstemperatur erheischen würde. Der Verf. glaubt, dass man in Zukunft das Aluminiumphosphat (Rodondophosphat) zur Phosphordarstellung verwenden werde, wenn auch bis jetzt noch dahin abzielende Versuche finanzwirthschaftlich höchst mangelhafte Ergebnisse geliefert haben. — R. Procter[2]) macht in einer kurzen Mittheilung auf die Gefahren der längeren Aufbewahrung einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff aufmerksam. Er beobachtete nämlich, dass hierbei ein orangegelber Körper an den Wandungen sich absetzt, der bei dem zufälligen Zerbrechen einer solchen Flasche zu einer heftigen Explosion führt. — Adolph Clemm[3]) (in Mannheim) liess sich ein Verfahren zur Darstellung von Kalium- und Natriumphosphat aus Kalium- bezw. Natriumsulfat und Phosphorsäure unter *gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel* patentiren

1) J. Readman, Chemic. News XXXIX Nr. 1010 p. 147; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 162.

2) R. Procter, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1019 p. 245; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 238.

3) Adolph Clemm, Deutsche Industriezeit. 1878 p. 470; Chem. Industrie 1879 Nr. 1 p. 7; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 305; Dingl. Journ. 232 p. 94; Chem. Zeit. 1879 Nr. 11 p. 128; 24 p. 320.

(D. R. P. Nr. 3588 vom 9. Juli 1878). Die Sulfate werden mit Kohle zu Schwefelmetallen reducirt. Die geschmolzene Masse wird zerkleinert, mit Wasser befeuchtet und in eiserne Kästen gebracht, welche mit durchlöcherten Doppelböden versehen sind. In diese Kästen wird am Boden ein Luftstrom eingeblasen, welcher, den zweiten durchlöcherten Boden durchstreichend, die darauf lagernde Schmelze theilweise oxydirt, unter Bildung von mehrfach Schwefelmetall und unterschwefelsaurem (?) Salz. Nachdem die Oxydation mehrere Stunden angedauert hat, wird die Masse systematisch mit Wasser ausgelaugt, und, wenn die Menge des in der Lösung enthaltenen unterschwefelsauren Salzes noch nicht hinreichend befunden wird, die Lösung der Einwirkung von schwefliger Säure ausgesetzt, bis eine Probe derselben in Säure gegossen, kaum mehr erheblichen Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt. Alsdann giesst man die Lösung in Phosphorsäurelösung, bis sich nahezu das sogenannte neutrale phosphorsaure Alkali gebildet hat, wobei sich reichlich Schwefel abscheidet, der in bekannter Weise geschmolzen und gereinigt wird. Das beim Reduktionsprocess unzersetzt gebliebene oder bei dem Oxydationsprocess neugebildete schwefelsaure Salz wird aus der Lösung dadurch entfernt, dass man Schwefelbarium zugiesst, welches unter Bildung von Schwefelmetall die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt ausfällt. Die Lösung des phosphorsauren Alkalis kann als solche verwendet oder zur Trockne oder Krystallisation gebracht werden. —

Wenn sich das Thomas-Gilchrist'sche Verfahren[1]) der Entphosphorung des Roheisens in der That bewähren und allgemein eingeführt werden sollte, so hätte man in den Schlacken (Abfälle der basischen Ziegel) ein neues phosphorsäurereiches Material, welches an Wichtigkeit quantitativ den Phosphoriten und anderen Mineralphosphaten an die Seite gestellt werden kann. — Die Behandlung phosphorhaltiger Mineralien mittelst schwefliger Säure unter Druck liess sich die Gesellschaft Th. Pilter[2]) (in Paris) patentiren (D. R. P. Nr. 2661 vom 22. Juli 1877). Das Wesentliche des Patentes besteht darin, natürliche Phosphate mit weniger als 25 Proc. phosphorsaurem Kalk, in gusseisernen Gefässen unter hohem Druck mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure zu behandeln. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: $Ca_3(PO_4)_2 + n\,CaCO_3 + (n + 2)SO_2 + (n + 2)H_2O = CaH_4(PO_4)_2 + (n + 2)CaSO_3 + nCO_2 + nH_2O$. Die erhaltene Lösung wird zur Ausscheidung des schwefligsauren Kalkes erwärmt, dann zur Herstellung von Superphosphat abgedampft und mit Gyps gemischt, oder aber zur Gewinnung von zweibasisch-phosphorsaurem Kalk mit Kalkmilch gefällt[3]). —

1) Vergl. Seite 58.

2) Th. Pilter, Dingl. Journ. 231 p. 380. (Im vorigen Jahre wurde vorstehendes Verfahren in Frankreich auf den Namen Boussaud brevetirt; vergl. Jahresbericht 1878 p. 409).

3) Wie bekannt, rührt diese Methode von Gerland her; vergl. Jahresbericht 1864 p. 409.

A. Behne[1]) (in Harburg) liess sich ein Verfahren und den Apparat zur Aufschliessung von Phosphat (und Guano) mit Schwefelsäure patentiren (D. R. P. Nr. 6097 vom 10. December 1878). Das aufzuschliessende Mehl und die Schwefelsäure werden in abgewogenen oder abgemessenen Quantitäten in zwei nebeneinander liegende Behälter gebracht. Das Mehl entfällt alsdann in Gestalt eines breiten, dünnen Bandes senkrecht dem Boden seines Behälters und wird im Fallen seitwärts von einem ebenso breiten dünnen Bande Schwefelsäure getroffen. Die Dicke der Bänder, und damit die Zuströmung des Mehles und der Säure, wird in der Weise regulirt, dass sich beide Substanzen stetig in dem erforderlichen Mischungsverhältniss treffen und die Behälter schliesslich gleichzeitig leer werden. Die Mengung fällt in eine Mischungskufe und wird hier durch eine Anzahl schaufel- und hackenförmiger Arme, welche auf einer gemeinschaftlichen Welle befestigt sind, umgerührt, gemischt und fortgeschoben und gelangt endlich in einen Transportwagen, welcher das Produkt dem Lager oder der ferneren Bearbeitung zuführt. Alle Dungstoffe, sofern sie die Form trockenen Pulvers haben, können mit diesem Apparate aufgeschlossen werden. Derselbe eignet sich auch für Stoffe, welche das längere Rühren und Kneten in den bisher üblichen Mischapparaten nicht vertragen und deshalb gegenwärtig mittelst Handarbeit aufgeschlossen werden (wie z. B. Mejillones-Phosphat). In Folge der rationellen Mischung ist die zum Betriebe dieser Apparate erforderliche Kraft eine verhältnissmässig sehr geringe, und können grosse Quantitäten mit wenig Arbeitskräften in kurzer Zeit bewältigt werden. Die Apparate werden in zwei Grössen von genannter Firma geliefert. Apparat Nr. 1 liefert in einer Charge in 8—10 Minuten 25—30 Ctr. fertige Mischung (je nach der Art der zu verarbeitenden Stoffe) und kostet Mark 4000. Apparat Nr. 2 liefert in einer Charge in 4—5 Minuten 13—16 Ctr. Mischung und kostet Mark 3000. —

Ernst Lauenstein[2]) (in Mittweida, Sachsen) liess sich die Darstellung von phosphorsaurem Kalk (und Thonerde) aus allen eisen- und thonerdehaltigen Phosphaten und Koprolithen, sowie Verwendungsweise des hierbei erhaltenen Eisen- und Thonerdephosphates zur Darstellung von Natriumphosphat patentiren (D. R. P. Nr. 6127 vom 13. September 1878). Um den Eisen- und Thonerdegehalt der Phosphorite, welcher das Zurückgehen der Superphosphate veranlasst, zu entfernen, schlägt der Patentinhaber das folgende Verfahren ein: Eine bestimmte Menge des Phosphorits, unter welchem Namen alle an Eisen und Thonerde reichen Phosphate zu verstehen sind, wird in einem grossen Bottich zuerst mit verdünnter Salzsäure von 10° B. ausgelaugt. Gegen das Ende wird die Masse durch Einleiten von Dampf einige Zeit bis auf 80° erhitzt, die Lauge

1) A. Behne, D. R. P. Nr. 6097 vom 10. Decbr. 1878.

2) Ernst Lauenstein, Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 245; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1363.

nach dem Setzen der festen Bestandtheile abgelassen und der Rückstand nach und nach mit Wasser abgewaschen. In der Flüssigkeit sind gelöst die Phosphate von Kalk, Eisen und Thonerde. Durch vorsichtigen Zusatz von der berechneten Menge Kalkhydrat wird Eisen- und Thonerdephosphat gefällt. Es ist aber nicht rathsam, Eisen- und Thonerdephosphat bis auf die letzten Spuren auszufällen, weil man dabei leicht einen Verlust an Calciumphosphat erleiden könnte. Der Niederschlag wird von der Lauge durch eine Fachfilterpresse, welche ein Auswaschen gestattet, geschieden. Das Abfliessende, wie in geringem Grade auch das Waschwasser, welche beide jetzt nur noch phosphorsauren Kalk mit ganz geringen Spuren von Eisen- und Thonerdephosphat enthalten, werden gemischt und in Bottichen mit Kalkmilch versetzt, wobei der phosphorsaure Kalk mit den geringen Spuren phosphorsauren Eisens und Thonerde als weisser Niederschlag zu Boden fällt. Die Flüssigkeit selbst wird von dem Niederschlag abgelassen, der Brei zur Entfernung des Chlorcalciums mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen, dann entweder mittelst Presse oder Auslaufenlassen auf Ziegelsteinen, welche auf einer Kiesschicht ruhen, von der grössten Menge des Wassers befreit und schliesslich calcinirt. Der Niederschlag von Eisen- und Thonerdephosphat wird nach Verlassen der Presse an der Luft getrocknet und auf der Mühle zu feinem Pulver gemahlen. Man stellt sich dann eine möglichst concentrirte Natronlauge aus Soda und Aetzkalk dar, bringt diese in einen Kessel, dessen Rand zur Aufnahme eines passenden Deckels abgeschliffen ist, trägt ein der Soda im calcinirten Zustande gleiches Gewicht von dem Pulver und dessen fünften Theil gelöschten Aetzkalk ein, schraubt den Deckel auf und erhitzt über freiem Feuer mehrere Stunden lang. Das Eisenphosphat wird durch das Natronhydrat bis auf einen kleinen Theil sehr bald, Thonerdephosphat dagegen selbst bei Gegenwart von Kalk und unter starkem Druck nur unvollkommen zersetzt. Man erhält bei diesem Processe phosphorsaures Natron und Thonerdehydrat neben Eisenoxydhydrat. Durch das längere Erhitzen verlieren die Hydrate ihr Wasser, verwandeln sich in Oxyde, werden infolge dessen körniger und lassen sich dann leichter von der Lauge trennen. Nach dem Erkalten wird die Masse mit warmem Wasser gelöst und mittelst Fachfilterpresse am besten durch eine Asbestschicht filtrirt, die alkalische Lösung von phosphorsaurem Natron aber zum Krystallisiren verdampft. Man erhält auf diese Weise circa 90 Proc. der in dem Niederschlage enthaltenen Phosphorsäure an Natrium gebunden wieder. Die nicht zersetzte phosphorsaure Thonerde bleibt in der Mutterlauge gelöst und ist so unschädlich. —

Ch. De la Roche[1]) (in Paris) liess sich ein Verfahren zur Beseitigung des Calciumcarbonates aus Phosphorit durch

1) Ch. De la Roche, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1733.

Brennen desselben in einem Schachtofen unter Zuleitung von Wasserdampf und *Extraktion des Aetzkalkes* durch verdünnte Säuren nebst Apparat zum Brennen des Phosphorits patentiren (D. R. P. Nr. 6625 vom 19. Januar 1879). Die Trennung der kohlensauren Erden, mit welchen die natürlichen Phosphate oft vermischt sind, hat bis jetzt durch mechanische Mittel nicht gelingen wollen und die Auflösung der Carbonate und Phosphate und Wiederausfällung der letztern verursacht grosse Kosten ohne ein reines Präparat zu liefern. Das vom Erfinder angewendete Verfahren besteht in der Trennung des Calciumcarbonates von der Masse, ohne dass dadurch der phosphorsaure Kalk angegriffen wird. Wird ein natürliches Phosphat, welches 35—40 Proc. phosphorsauren Kalk und 34—38 Proc. kohlensauren Kalk enthält, in Gegenwart von Wasserdampf auf eine hohe Temperatur gebracht, so erhält man ein Gemisch von phosphorsaurem Kalk und Aetzkalk. Mittelst Salzsäure oder mit Wasser verdünnten Holzessigs lässt sich der Kalk aus dem Gemisch ausziehen. Das Chlorcalcium oder der holzessigsaure Kalk, welcher mit dem unlöslichen Phosphat einen Brei bildet, wird durch mehrmaliges Waschen fortgeschafft. Das durch diese Behandlung erhaltene Phosphat ist ausschliesslich aus einem Gemisch von phosphorsaurem Kalk, Thon und kieselsäurehaltigen Beimengungen zusammengesetzt. Dieses Phosphat kann unmittelbar ohne vorausgegangene Trocknung zur Fabrikation von Superphosphat mit Kammerschwefelsäure von 53° dienen. Unter diesen Umständen erleidet man keinen Verlust an Schwefelsäure, da mit dem phosphorsauren Kalk nicht gleichzeitig auch kohlensaurer Kalk angegriffen zu werden braucht. Aus einem Calciumphosphat, welches 34 Proc. kohlensauren Kalk und 36 Proc. phophorsauren Kalk enthält, wird ein Phosphat erhalten, welches nach dem Trocknen 75 Proc. Calciumphosphat enthält. Der Patentträger benutzt zur Calcination einen Schachtofen, in den das Phosphat von oben eingeschüttet wird. In einen den Schacht umgebenden Mantel tritt die von einer Rostfeuerung kommende Flamme. In den unteren Theil des Schachtes ragt ein vertikales Rohr, welches mit einem Wasserbehälter communicirt und in dem das Wasser zum Sieden gebracht wird. Eine Thonkappe schützt die Mündung des Rohres vor dem Verstopftwerden durch die Phosphate. —

K. Walter[1]) veröffentlichte eine Abhandlung über Düngerphosphate, aus der wir einen Auszug geben. Nach dem Verf. lassen sich die Phosphate unterscheiden als: 1) solche, die nur in Säuren, nicht aber oder nur wenig löslich sind in oxalsaurem Ammoniak, 2) in letzterem lösliche, 3) ganz oder theilweis löslich in citronensaurem Ammoniak und 4) ganz oder zum grössten Theil in Wasser lösliche. Nicht in gleicher Weise kann man die Phosphate ihrem Düngewerth nach unterscheiden, welch letzterer sich hauptsächlich nach der Bodenbeschaffenheit richtet. Ein 20 Proc. Phosphorsäure

1) K. Walter, Dingl. Journ. 230 p. 485; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 52.

enthaltendes Rohphosphat zu 3—4 Mark pro 100 Kilogrm. kann bei gewissen Bodenverhältnissen dieselbe Wirkung haben wie 12—14procentiges Superphosphat zu 10 Mark pro 100 Kilogrm. und werden z. B. in der Normandie fast nur natürliche Phosphate mit bestem Erfolge benutzt. Ebensowenig wie genau in obige Gruppen lassen sich die Phosphate ihrem Düngewerth nach für die verschiedenen Bodenarten rangiren. Zu Gruppe 1 gehören die reicheren Phosphate von Canada, Navassa, Caceres u. a. spanische Apatite, von Cambridge, Nassau, Bayern, Norwegen, einige von den Ardennen, Lot, Cher und russische Phosphate. Obwol bei einigen bis 25 Proc. in Oxalat lösliche Phosphorsäure vorhanden ist, dienen dieselben fast ausschliesslich zur Herstellung von Superphosphat, nur die unter 40 Proc. Calciumphosphat enthaltenden zur Darstellung von präcipitirtem Phosphat. Zu Gruppe 2 gehören die grösstentheils aus dreibasischem Calciumphosphat bestehenden, bei unvorsichtiger Fabrikation präcipitirter Phosphate (jetzt selten) erhaltenen Produkte, die jedoch als Nebenprodukt von Leimfabriken mit Macerationsprocess resultiren. Letzteres 27—31 Proc. Phosphorsäure enthaltende Produkt dient in Frankreich zur Fabrikation von künstlichem Guano oder auch Superphosphat. Ohne merklich überschüssigen Kalk und bei höchstens 100° getrocknet ist es in einigermaassen humusreichem Boden dem Superphosphat an Wirksamkeit gleich. 90—97 Proc. seiner Phosphorsäure sind in Oxalat und davon wieder 25—30 Proc. in Citrat löslich. Durch Kalküberschuss oder zu hohe Trockentemperatur büsst es seine Löslichkeit und somit seinen Werth grösstentheils ein. — Zu derselben Gruppe gehören auch die Phosphate der verschiedenen Guanosorten; 50—85 Proc. ihrer Phosphorsäure ist in Oxalat, der geringste Theil in Citrat löslich, dennoch ist sie sehr assimilirbar, so dass das Aufschliessen des Guanos mehr der Fixirung des Ammoniaks wegen geschieht. Hierher gehören ferner die Phosphate der ungebrannten Knochen und des Spodiums (47—70 Proc. der Phosphorsäure in Oxalat löslich) einige französische Phosphate (30 bis 50 Proc. der Phosphorsäure löslich in Oxalat) bei Rheims, Verdun, Dun bis an die Maas, Cahors, St. Antoine, St. Jean de Laur, vom Cher und Lot, welche besonders in humusreichen Gegenden direkt als Düngemittel verwendet werden. Das bei Ciply bei Mons (Belgien) in unerschöpflichen Massen vorkommende geringprocentige Mineral konnte bisher rationell in ausgedehnter Weise noch nicht verwendet werden. Das Hauptlager ist ein 25—30 Proc. Calciumphosphat enthaltender Mergel. Direkt verwendet haben diese Phosphate keinen Nutzen und wirken nach Petermann durch Fällung der anderweitig gelösten Phosphorsäure sogar schädlich. Zwei Fabriken reichern diesen Mergel auf 45—55 Proc. Calciumphosphat an, die eine auf rein mechanischem Wege durch Wasch- und Setzprocess, die andere brennt das Mineral wie Kalkstein, lässt dann mehrere Tage mit Wasser zerfallen und wäscht das Kalkhydrat aus bis das Produkt gegen 50 Proc. Calciumphosphat enthält. Noch weiteres Auswaschen des Kalkes würde zu

grosse Verluste an Kalkphosphat bedingen. Zur Herstellung von Superphosphat ist das erhaltene Produkt zu arm, für präcipitirte Phosphate das Verfahren zu theuer. Das im Kleinen bei grosser Vorsicht ausführbare Lösen des Calciumcarbonats mit Salzsäure unter Anreicherung des Phosphates ist im Grossen nicht durchführbar. Zu Gruppe 3 gehören einige Guanosorten, von denen einzelne bis 30 Proc. ihrer Phosphorsäure in Citrat löslich enthalten, ferner die sogenannten *zurückgegangenen Superphosphate*, welche in Deutschland und England mit Unrecht entweder nicht gekauft oder weit unter ihrem wirklichen Werth bezahlt werden. Hierher gehören auch die präcipitirten Phosphate von gut geleiteter Fabrikation herrührend. In Bestätigung der Arbeiten Joulie's habe Petermann die Gleichwerthigkeit des zweibasischen Calciumphosphats mit Superphosphat, Grandeau (in Nancy) sogar den Mehrwerth des ersteren nachgewiesen. In Citrat lösliches Eisen- und Thonerdephosphat, das in zurückgegangenen Superphosphaten vorhanden sein soll, wirken nach Petermann noch besser als zweibasisches Calciumphosphat und Superphosphat. In den unter Petermann's Controle stehenden belgischen Versuchsstationen wird die in Citrat lösliche Phosphorsäure seit 1. Januar 1878 als gleichwerthig mit Superphosphat berechnet. Die Fabrikation präcipitirter Phosphate aus Mineralphosphaten rentire sich nur da, wo gleichzeitig billige Salzsäure und Rohphosphat zu haben sei. Das dargestellte Produkt müsse wenigstens zu $^9/_{10}$ in Citrat löslich sein. Das Phosphat von der Lahn bietet wegen seines grossen Gehaltes an Eisenphosphat unüberwindliche Schwierigkeiten beim Ausbringen, auch bleibt zu viel unaufgelöste Phosphorsäure im Rückstande. Auf präcipitirte Phosphate seien besonders die zur Superphosphatfabrikation zu armen Phosphate zu verarbeiten, welche nicht zu viel Calciumcarbonat, Eisen- und Thonerdephosphat enthalten. Das präcipitirte Phosphat wird nach dem Verf. bald einen verhältnissmässig höheren Werth als das Superphosphat haben. Sein relativ hoher Phosphorsäuregehalt — es ist leicht mit 35—37 Proc. Phosphorsäure herzustellen, während Superphosphate mit 20 Proc. löslicher Phosphorsäure schon ziemlich selten sind — macht es transportfähiger. Wegen seiner feineren Vertheilung und Unschädlichkeit gegenüber dem Superphosphat empfiehlt es sich besonders als Kopfdünger. Sein gewöhnlich 3—4 Proc. betragender Chlorcalciumgehalt, von dem 2 Proc. durch Wasser nicht auszuwaschen sind, ist den Pflanzen durchaus nicht schädlich. Es ist sehr schwierig, möglichst grosse Mengen der nach Petermann so wirksamen in Citrat löslichen Eisen- und Thonerdephosphate in die präcipitirten Phosphate zu bringen. Es bildet sich viel in Citrat unlösliches Eisenphosphat und das erhaltene voluminöse Präcipitat ist schwer zu filtriren und zu trocknen. 8 Proc. Eisenphosphat bei z. B. 30 Proc. löslichem Phosphat in einem präcipitirten Phosphat können bisher kaum überschritten werden. Die Fabrikation präcipitirter Phosphate erfordert durch das Arbeiten mit verdünnten Flüssigkeiten viel Gefässe, das

Trocknen des voluminösen Präcipitats bei höchstens 60—70° viel Arbeitslohn und grosse Trocken- und Magazinräume, besonders da das Produkt nur in den 3 Frühjahrsmonaten verkäuflich ist. Zu Gruppe 4 gehören die jetzt meist nur mit 10—22 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure vorkommenden Superphosphate. Dieselben sind nach dem Verf. strenggenommen nur ein nothwendiges Uebel, da sie als solche von der Pflanze nicht aufgenommen werden und als Kopfdünger direkt giftig wirken; auch der in vielen Superphosphaten vorhandene von der verwendeten Schwefelsäure herrührende ganz beträchtliche Arsengehalt könne möglicherweise auf die Dauer schädlich wirken. Die meisten natürlichen Phosphate wirken jedoch zu langsam, Knochen, Guano etc. sind nicht in genügender Menge zu haben und da eine vortheilhafte Darstellung assimilirbarer Phosphate noch nicht gefunden ist, sei man zunächst noch hauptsächlich auf das Superphosphat angewiesen. Bei Fabrikation des letzteren fand der Verf. in langjähriger Praxis einen intermittirenden Mischapparat und eine mindestens 50 Tonnen fassende möglichst kubische Aufnahmekammer am vortheilhaftesten. Die Kammer ist möglichst schnell zu füllen und giebt man der Masse 24 Stunden zum Anziehen. Ein Zusatz von Lederschnitzeln verleiht dem Produkt eine geschätzte lockere Beschaffenheit. —

Salpetersäure und Stickoxydul.

Ueber Stickoxydul und Stickoxydulwasser[1]) machte Cl. Winkler[2]) schätzbare Mittheilungen. So überreich auch gerade das Ende des vergangenen Jahrhunderts an chemischen Entdeckungen gewesen ist, so will es doch erklärlich erscheinen, wenn eine so unerwartete Wahrnehmung, wie H. Davy sie im Jahre 1799 am Stickoxydulgase machte, ganz besonderes Aufsehen erregte. Damit beschäftigt, die Athembarkeit oder Unathembarkeit dieses Gases festzustellen, nahm Davy wahr, dass das Einathmen des Stickoxydulgases Hallucinationen zur Folge hatte, denen ausgelassene Fröhlichkeit, dann ein angenehmer Traumzustand und endlich volle Bewusstlosigkeit folgte. Es konnte nicht fehlen, dass in Folge der Davy'schen Schilderung auch andere Forscher die Wirkung des Stickoxydulgases an sich versuchten, und wir finden, dass sie sich in sehr verschiedener, theilweise sogar in höchst Bedenken erregender Weise darüber äussern. Während z. B. bei Wedgewood sich ebenfalls Heiterkeit, Lachlust und Rausch einstellten, denen Erschöpfung folgte, wurde Thénard von Blässe und Schwäche bis zur Ohnmacht befallen; Vauquelin bekam beim Einathmen des Gases sehr unangenehme Erstickungszufälle, bei Proust erregte dasselbe Verwirrung des Gesichtes, Doppeltsehen, Angst, Ohn-

1) Jahresbericht 1874 p. 381.
2) Cl. Winkler, Dingl. Journ. 231 p. 368; Chemiker-Zeit. 1879 Nr. 19 p. 237; Chem. Centralbl. 1879 p. 265; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 160; Industrie-Blätter 1879 Nr. 14 p. 118; 15 p. 128.

macht. Cardone nahm zunächst einen seifenartigen, dann einen süsslichen, später einen säuerlichen Geschmack wahr bei gleichzeitiger Trockenheit im Schlunde; die Wirkung des Gases äusserte sich dabei in grosser Neigung zu sprechen und zu lachen, worauf Melancholie und Schläfrigkeit folgten. Gleichzeitig aber stellte sich auch ein heftiger Schmerz in der Schläfe ein, das Gesicht wurde getrübt und es folgte Doppeltsehen; das Gehör nahm ab bis zum zeitweiligen Eintritt voller Taubheit und zuletzt verbreitete sich über den ganzen Körper starker Schweiss. Es wird ferner von einer Person erzählt, dass dieselbe beim Einathmen des Stickoxyduls in Raserei verfiel, die sich in starken veitstanzähnlichen Bewegungen äusserte und sich erst nach mehreren Tagen verlor. Diese Beobachtungen, welche die Bezeichnung *Lach-* oder *Lustgas*, die Davy dem Stickoxydul beigelegt hatte, wenig zutreffend erscheinen liessen, fanden aber ihre Erklärung in dem Umstande, dass die erwähnten Experimentatoren durchaus nicht immer mit reinem, sondern zumeist mit chlor- oder stickoxydhaltigem Gase operirt hatten. Es ist inzwischen festgestellt worden, dass das reine Stickoxydulgas in der That ein unschädliches und in seiner Anwendung bequemes, sicheres Anästhetikum ist, welches keinerlei schädliche Nachwirkung hinterlässt, wenn seine Anwendung durch einen erfahrenen Arzt, unter Beihilfe eines geschickten Assistenten, erfolgt, und so wird es denn heutigen Tages in ausgedehntestem Maasse als Betäubungsmittel bei kürzeren chirurgischen Operationen angewendet, fabrikmässig dargestellt und in comprimirtem Zustand in den Handel gebracht. Schon im December 1844 benutzte es Horace Wells in Hartfort, Conn., zunächst bei sich selbst zur Hervorrufung einer rasch vorübergehenden Narcose; doch gelangte es damals noch nicht zur Einbürgerung, weil es den bequemer zu handhabenden Betäubungsmitteln, die man im Chloroform und im Aether gefunden hatte, weichen musste, bis 1863 Colton und Porter aufs Neue darauf aufmerksam machten, Letzterer es 1864 in England einführte und der amerikanische Zahnarzt Evans in Paris es 1867 zur eigentlich wissenschaftlichen Verwerthung brachte. Seine praktische Anwendung in Deutschland datirt vom Jahre 1868, und seitdem dürfte es in allen civilisirten Ländern zur Verwendung gekommen sein. Für seine Darstellung, seine Aufbewahrung, seine Anwendung, ja selbst für seine Zurückgewinnung, hat man geeignete Apparate construirt, und namentlich ist es die Firma C. Ash und Söhne in London, welche sich hierum verdient gemacht und im Laufe der Zeit Filialen in Manchester, Liverpool, Paris, Berlin, Wien, Hamburg und Kopenhagen errichtet hat.

Die Darstellung des Stickoxydulgases erfolgt durchweg durch Erhitzen von reinem salpetersaurem Ammonium und auf einander folgendes Waschen mit Wasser, Eisenvitriollösung und Kalilauge. Aus 1 Kilo des Salzes erhält man 182 Liter Gas. Man fängt dasselbe in einem Gasometer auf, dessen Sperrwasser bereits damit gesättigt ist, und verwendet es entweder direkt, oder bringt es durch Verdichtung

in einen für den Verbrauch und Versandt geeigneten Zustand. Zur Zeit wird wol alles für den Handel bestimmte Stickoxydul unter einem Druck von 50 Atm. in flüssige Form übergeführt und in eisernen oder kupfernen Flaschen versendet, die 50, 100, ja 1000 Gallonen der gasförmig gedachten Verbindung fassen. Der Preis beträgt 40 Mark für 100 Gallonen oder 8,8 Pf. für 1 Liter, ohne Flasche, ab Berlin. Beim Verbrauch wird durch geringes Oeffnen des Schraubhahnes ein Theil des Flächeninhaltes zur Vergasung gebracht und in einem Kautschukballon oder Gasometer aufgesammelt, von wo aus die Einathmung stattfindet. Um Gasersparniss herbeizuführen, hat man wol auch die Einrichtung getroffen, das vom Patienten ausgeathmete Gas zurückzugewinnen, es durch Kalilauge oder Kalkmilch von seinem Kohlensäuregehalt zu befreien und es sodann für eine neue Narcose zu verwenden. Es erleidet nämlich das Stickoxdulgas bei der Einathmung keine Veränderung, und aus diesem Grunde hat man auch bis jetzt keine ganz genügende Erklärung für seine Wirkung geben können. Wird das Gas in völlig reinem Zustande, ohne alle Beimischung von Luft gegeben, so tritt Bewusstlosigkeit ohne vorhergehende Heiterkeit ein; man verwendet es jedoch nie allein, sondern mischt ihm, je nach der Dauer der vorzunehmenden Operation, $^1/_{10}$ bis höchstens $^1/_4$ Volum Luft bei, zumeist derart, dass man nach je 5—6 Gaseinathmungen eine Einathmung von atmosphärischer Luft einschaltet. Zur Hervorbringung einer totalen Narcose sind im Durchschnitt 22—26 Liter Gas erforderlich, bei theilweiser Rückgewinnung nur 11 Liter. Hat das Einathmen 20—30 Sekunden angedauert, so macht sich die Wirkung des Gases dadurch bemerkbar, dass Blässe des Gesichtes, leichte Erweiterung der Pupille und Zucken der Hände und Augäpfel eintritt. Gleich darauf erlahmt die Willenskraft und es tritt Gefühllosigkeit ein. Der Narcotisirte selbst empfindet mit dem Schwinden der Sinne ein klingendes Geräusch im Kopfe, ein seltsames Trommeln in den Gehörorganen und fühlt durch den ganzen Körper hindurch das Schlagen des Pulses, während gleichzeitig in vielen Fällen äusserstes Wohlbehagen Platz greift und entzückende Träume eintreten. Bei tiefer Narkose bemerkt der Beobachter ein Zucken der Muskeln des Gesichtes, des Halses, des Hinterhauptes und der Hände; bei unvollständiger sind dagegen Schreien und heftige Bewegungen nicht ungewöhnlich. Das Einathmen des Gases darf nicht länger als 90—120 Sekunden fortgesetzt werden, ohne dass man einmal Luft in die Lungen treten lässt. Die Zeitdauer der Narkose beträgt 30—90 Sekunden; doch hat man dieselbe auch schon auf 50—90 Minuten ausgedehnt, indem man zeitweilig Luft schöpfen liess. Unterbricht man die Zufuhr des Stickoxydulgases vollständig, so tritt schon nach 1—2 Minuten der normale Zustand wieder ein, ohne dass sich die mindeste Nachwirkung bemerkbar macht. Lang fortgesetztes Einathmen von Stickoxydul, behufs Herbeiführung einer vollkommenen und lang andauernden Empfindungslosigkeit, erfordert immerhin grosse Umsicht des Operateurs, weil in

solchem Falle leicht bedenkliche Erstickungszufälle eintreten können. Dies ist auch der Grund, warum man dieses Anästhetikum zeither fast ausschliesslich bei der Ausführung wenig Zeit beanspruchender Operationen, namentlich beim Ausziehen der Zähne, in Anwendung gebracht hat. Paul Bert[1]) hat nun neuerdings das gleichzeitige Einathmen von Luft und Stickoxydul, ohne Abschwächung der Wirkung des letzteren, dadurch ermöglicht, dass er gleiche Volume dieser Gase mischt und sie unter doppeltem Atmosphärendruck einathmen lässt. In gleicher Zeit wird dann dieselbe Menge Stickoxydul den Lungen zugeführt, wie beim Einathmen des Gases in reinem, unverändertem Zustande unter gewöhnlichem Luftdruck, mit ihm aber eine für die normalen Respirationsbedingungen genügende Sauerstoffmenge. Auf solche Weise vermochte Bert bei Versuchen, die er an Thieren anstellte, eine volle Stunde hindurch gänzliche Empfindungslosigkeit zu unterhalten und in dieser Zeit Nervenbloslegungen und Amputationen schmerzlos vorzunehmen; nach 2—3 Athemzügen frischer Luft trat der normale Zustand wieder ein, ohne dass sich irgend welche Nachwirkungen gezeigt hätten.

Dies führte den Verf. auf die Frage, ob man das gleiche Ziel nicht eben so gut und einfacher erreichen könnte, wenn man für andauernde Narkosen ein *Gemisch von Stickoxydul und reinem Sauerstoff*, also gewissermaassen eine Luft verwendete, deren Stickstoffgehalt durch Stickoxydul ersetzt ist. Die in einem solchen Gemisch enthaltene Sauerstoffmenge würde voraussichtlich weniger als die in der atmosphärischen Luft enthaltene betragen können, ohne dass man deshalb Erstickungserscheinungen zu befürchten hätte. Im Uebrigen hat man es hinsichtlich der Handhabung des Stickoxydulgases zu einer höchst beruhigenden Sicherheit gebracht. Die vorhandene Statistik zeigt, dass es unter allen Anästheticis das ungefährlichste, oder richtiger, dass es bei sachverständiger Anwendung gänzlich ungefährlich ist. E. Andrews hat eine tabellarische Zusammenstellung geliefert, nach welcher

1	Todesfall	auf	2723	Narkosen durch	Chloroform,
1	„	„	5588	„ „	eine Mischung von Chloroform und Aether,
1	„	„	7000	„ „	Methylenbichlorid,
1	„	„	23,200	„ „	Aether,
kein	„	„	75,000	„ „	Stickoxydulgas

kam. Im Ganzen sind zwei oder drei Todesfälle zu verzeichnen gewesen, welche jedoch auf andere Ursachen zurückgeführt werden müssen und ebensowol bei Anwendung eines anderen Anästhetikums eingetreten sein würden.

Es war vielleicht ein fruchtbarer Gedanke, eine Verallgemeinerung der Anwendung des Stickoxyduls dadurch anzustreben, dass man dasselbe, seine Löslichkeit benutzend, unter erhöhtem Druck

1) Compt. rend. 1878 LXXXVII p. 728.

in Wasser einpresste und dadurch ein moussirendes Getränk herstellte, welches nach Art des kohlensauren Wassers getrunken werden sollte und dabei möglicherweise erheiternde, berauschende oder vor Allem schmerzstillende Wirkung ausüben konnte. Allerdings war vorauszusehen, dass bei dieser Art des Gemisches die Resorption des Stickoxyduls in ganz anderer Weise und wahrscheinlich weit langsamer erfolgen werde; auch war es unmöglich, dem Organismus das Narkotikum während einer gegebenen Zeit in gleich beträchtlicher Menge zuzuführen, wie dies bei der Athmung des Gases der Fall ist. Immerhin aber erschien die Ausführung der Idee eines Versuches werth und Otto Schürr in Stettin erklärte sich bereit, denselben in seiner Mineralwasser- und Pastillenfabrik vorzunehmen, wie überhaupt dem Gegenstande seine Aufmerksamkeit zuzuwenden. Was zunächst den (im deutschen Reiche patentirten) [1] Apparat anlangt, der zur Entwicklung des Stickoxydulgases diente, so war dessen Thätigkeit eine continuirliche. Ein horizontales, wenig nach vorn geneigtes und mit einem Blechmantel umgebenes Eisenrohr wurde mit einer Füllung von grobem Sand versehen und in seiner ganzen Länge durch eine Reihe darunter befindlicher Gasbrenner erhitzt. Beide Enden des Rohres waren mit durchbohrten Deckeln verschlossen, deren einer eine Welter'sche Trichterröhre trug, während sich an den anderen die Abzugsröhre für das entwickelte Gas ansetzte. Das salpetersaure Ammon, welches zur Entwicklung diente, wurde in geschmolzenem Zustande angewendet; es floss aus einem mit Hahn versehenen, auf etwa 110° erhitzten Blechgefäss in dünnem Strahl durch die Trichterröhre ein und durchsickerte die erhitzte Sandschicht, deren Temperatur an der Eintrittsstelle etwa 150° betrug, nach dem Austrittsende zu aber auf 250—260° anwuchs, was durch eingesetzte Kniethermometer beobachtet und durch die Hähne der Gasbrenner regulirt werden konnte. So entstand eine gleichmässige und gefahrlose Gasentwicklung, die sich ganz nach der Stärke des Salzzuflusses regelte. Das entwickelte Gas passirte drei kleine, bleierne, mit Koks gefüllte Waschthürme, in denen es zunächst durch Wasser, dann durch Eisenvitriollösung und endlich durch Natronlauge gewaschen wurde. Nachdem das Stickoxydul im Gasometer aufgesammelt worden war, sättigte man, unter Benutzung der für die Darstellung kohlensaurer Wässer gebräuchlichen Apparate, destillirtes Wasser von 83,° damit. Der angewendete Druck betrug 3 beziehentlich 4 At., und es würde somit die Gasaufnahme, normalen Barometerstand vorausgesetzt, bei 3 At. 2,927 und bei 4 At. 3,903 Vol. Stickoxydul betragen haben. An Kohlensäure würde 1 Vol. Wasser unter gleichen Verhältnissen aufnehmen bei 3 At. 3,857 und bei 4 At. 5,143 Vol., so dass also das bei 4 At. gesättigte Stickoxydulwasser einem bei 3 At. dargestellten kohlensauren Wasser im Gasgehalte gleichkommt. Das fertige Wasser

---

1) Jahresbericht 1878 p. 410.

wurde auf Glasflaschen von 0,25 Liter Inhalt gefüllt und diese gehörig verpfropft und verdrahtet. Der Gasinhalt einer solchen Flasche betrug mithin 0,73 beziehentlich 0,97 Liter[1]). Das so erhaltene Stickoxydulwasser, oder wie die Schür'schen Etiketten es nennen, das Lachgaswasser, bildet eine Flüssigkeit, welche, wie das nicht anders zu erwarten ist, in genau derselben Weise moussirt, wie das künstliche kohlensaure Wasser, dabei aber kleinere Blasen wirft und im gekühlten Zustande das Gas ziemlich festhält. Es fehlt ihm der kräftige, prickelnde Geschmack des kohlensauren Wassers, es schmeckt im Gegentheil mild, entschieden süss, aber nicht widerlich oder fade, sondern, besonders wenn es frisch aus dem kühlen Keller kommt, oder in Eis gestanden hat, wirklich angenehm. Hinsichtlich einer etwaigen Wirkung als Anästhetikum erfüllte das mit Stickoxydul beladene Wasser die gehegten Erwartungen nicht. Allerdings ist es bis jetzt von Niemandem in beträchtlicher Menge und namentlich nicht fortgesetzt getrunken worden. O. Liebreich in Berlin, welcher dasselbe auf seine physiologische Wirkung prüfte, trank selbst eine halbe Flasche, Verf. sogar eine ganze, ohne den Eintritt auffälliger Erscheinungen wahrzunehmen. Bei genauerer Ueberlegung erscheint dies erklärlich; denn die in einer Flasche Stickoxydulwasser enthaltene Gasmenge beträgt nur $^1/_{30}$—$^1/_{25}$ der Dosis, welche zur Hervorrufung einer Narkose auf dem Wege des Einathmens erforderlich ist. Ausserdem aber wird, ganz abgesehen von dem unvermeidlichen Verluste an Gas vor und nach dem Trinken des Wassers, die Resorption durch den Verdauungsapparat ungleich langsamer erfolgen, als durch die Lungen, und selbst, wenn alles Stickoxydul in das Blut übergeführt würde, müsste seine Wirkung doch dadurch abgeschwächt, ja aufgehoben werden, dass die Athmungsorgane in dieser Zeit ungestört weiter funktioniren, von einer Aufhäufung desselben, wie sie zum Eintritt der Bewusstlosigkeit erforderlich ist, somit nicht die Rede sein kann. Ob das Stickoxydulwasser wirklich ohne alle Wirkung ist, ob es nicht doch vielleicht unter gewissen Umständen beruhigende oder schmerzstillende Eigenschaften zeigt, wenn es z. B. bei Fieberzuständen fortgesetzt genossen, oder bei lokalen Schmerzen injicirt wird, ist noch unentschieden und muss ärztlicherseits durch Versuche festgestellt werden. Ist auch das ursprünglich angestrebte Ziel nicht erreicht worden und konnte dasselbe, wie man sich hinterher sagen muss, auf dem eingeschlagenen Wege nicht wol erreicht werden, so ist es doch immer als ein Gewinn zu betrachten, dass deutsche Zahnärzte und Stickoxydul-Consumenten von jetzt ab nicht mehr, wie bisher, gezwungen sind, ihren Gasbedarf aus England zu beziehen, indem die Mineralwasserfabrik von O. Schür in Stettin nunmehr im Stande ist, Stickoxydul in jeder beliebigen Menge zu

1) Price und Wanklyn schlugen (Jahresbericht 1869 p. 222) vor, das Stickoxydul unter Druck in Alkohol zu lösen.

liefern, sei es in Gestalt von Gas, oder in verdichtetem Zustande, oder endlich in Lösung als moussirendes Wasser. —

Stickoxydulgas für Inhalationszwecke stellt Ad. Steinbrück[1]) (in Halle) her (D. R. P. Nr. 4472 vom 13. Juli 1878), indem er die Luft in glühenden mit Eisenspänen gefüllten Retorten ihres Sauerstoffes beraubt und das austretende Gas, nachdem es mit Aetzkalilösung gewaschen, in Gasbehältern auffängt, von wo es in das Inhalationskabinet geleitet wird. Die Apparate bieten ebenso wenig Eigenartiges, als das Verfahren selbst, welches auf eine einfache längst bekannte Reaktion hinausläuft. Die Luft wird zweckmässig durch einen Ventilator in Bewegung gesetzt. —

Sauerstoff.

Giroud d'Argoud[2]) (in Lyon) nahm ein Brevet (B. F.) auf die Darstellung des Sauerstoffs (oder vielmehr einer sauerstoffreichen Luft) aus der atmosphärischen Luft durch Sieben derselben durch Goldschlägerhäutchen oder Kautschuk (also nach dem dialytischen Verfahren von Graham)[3]) und der Anwendung dieses Sauerstoffs als Nahrungsmittel und zur Behandlung der Weine und Liköre. —

Wasserstoffgas.

Nach Kollmann[4]) lässt sich Wasserstoffgas mit Leichtigkeit aus Ferromangan darstellen, welches sich ausserordentlich leicht und schnell bei der Behandlung mit Schwefelsäure zersetzt. Diese Methode der Wasserstofferzeugung sei billiger und besser als die aus Zink. —

Bor und Borsäure.

F. Filsinger[5]) (in Dresden) beschreibt die Darstellung reiner Borsäure aus Stassfurtit. Das sehr harte, von dem Verf. früher in grossem Maassstabe verarbeitete Mineral wird zunächst in Stücke zerschlagen, auf dem Kollergange unter schweren Steinen gemahlen und möglichst fein gesiebt. Zur Aufschliessung mit Salzsäure dienen grössere Holzkästen, mit nicht zu leichtem Walzblei ausgekleidet. In diese bringt man das Stassfurtitmehl, fügt Wasser hinzu, leitet mittelst eines vielfach durchlöcherten Bleirohres Hochdruckdampf ein und fügt allmälig und unter stetem Umrühren der Masse Salzsäure hinzu, aber stets mit der Vorsicht, dass ein kleiner Theil Boracitmehl

1) Ad. Steinbrück, Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 162.
2) Giroud d'Argoud, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 1 p. 44.
3) Vergl. Jahresbericht 1866 p. 194; 1867 p. 216; 1870 p. 205, 729, 730.
4) Kollmann, Verhandl. des Ver. zur Beförderung des Gewerbfleisses 1878 p. 167; Chem. Zeit. 1878 Nr. 44 p. 458.
5) F. Filsinger, Chem. Zeit. 1879 Nr. 5 p. 46; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 87.

im Ueberschuss bleibt. Abwechselnde Zusätze von Mineral und Säure werden so lange wiederholt, bis der Bleikasten mit concentrirter, krystallisirfähiger Lauge angefüllt ist. 50 Kilogrm. Mineral, 75 Kilogrm. Salzsäure von 1,175 spec. Gewicht und 175 Liter Wasser bilden im Allgemeinen ein passendes Verhältniss. Nach einiger Zeit der Ruhe und Klärung filtrirt man die Lauge durch grobleinene Spitzbeutel, in welche man vorher einige Esslöffel Holzkohlenpulver gestreut hat, und überlässt sie in einem verbleiten Holzkasten der Krystallisation. Ist Abkühlung auf die Lufttemperatur eingetreten, so hebert man die Mutterlauge ab, lässt die Krystalle auf Sammelkästen abtropfen und entfernt durch Verdrängen mit kaltem Wasser die anhaftende Salzlauge. Besässe man ein Centrifugenmaterial (Hartgummi?), das durch die Chlormagnesiumflüssigkeit, die nicht selten auch wol kleine Mengen freier Salzsäure enthalten dürfte, nicht angegriffen würde, so wäre hier scharfes Ausschleudern und Decken mit kaltem Wasser in der Maschine höchst zweckmässig. Wird vollständige Freiheit von Chlorverbindungen beansprucht, so muss man die Borsäure wieder auflösen (heiss 5° B.) und umkrystallisiren. Wendet man eine Lauge von 4° B. an und umgiebt das Krystallisirgefäss (Thonkübel) mit einer dicken Schicht schlecht leitenden Materials wie Sägemehl, ausgesiebte Kohlenasche etc., so erhält man Blätter von überraschender Grösse und Schönheit. Vor der Verpackung lässt man das technische Fabrikat ein Rohr- oder Holzspahnsieb mit ziemlich engen Maschen passiren, wodurch es wesentlich an äusserer Beschaffenheit gewinnt. Von 100 Th. Stassfurtit resultiren mit 150 Th. Salzsäure erwähnter Stärke durchschnittlich 82—83 Th. verkäufliche Borsäure. —

Die Entstehung der Borsäure in den toskanischen Maremmen erfolgt nach der Hypothese von E. Becchi[1]) in nachstehender Art: Der ophiolitische Serpentin, dessen Kette in Mittelitalien mit der Längenausdehnung der Soffioni parallel läuft, enthält Borsäure, wahrscheinlich als Magnesiumborosilicat, ferner Schwefelkies, Chalkopyrit und etwa 0,01 Proc. Stickstoff. Wird das Gestein in einer kleinen, eisernen Gasretorte in kohlensäurehaltigem Wasserdampf auf 300° erhitzt und werden die Dämpfe in ein grösseres Wasserbassin geleitet, so beobachtet man geradezu dieselben Erscheinungen wie bei den Soffioni. Das Wasser enthält Borsäure und Ammoniaksalze, es wird durch ausgeschiedenen Schwefel milchig getrübt, während reichlich Schwefelwasserstoff entweicht. Verf. glaubt, dass die Annahme einer sehr langsamen Zersetzung der Serpentine durch Wasserdampf die zur Erklärung der Erscheinungen der Borsäure-Soffioni angemessenste Hypothese abgäbe[2]). —

---

1) E. Becchi, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 1690; Dingl. Journ. 230 p. 95.
2) Jahresbericht 1878 p. 417.

III. Gruppe.

Chemische Präparate.

α) *Anorganische Präparate.*

Ammoniak und Ammoniaksalze.

John Barrow[1]) (in Clayton bei Manchester) nahm in England ein Patent (E. P. Nr. 891 v. 5. März 1878) auf die Fabrikation von Ammoniaksalzen. Der Patentträger mischt rohes Ammoniakwasser mit zur Gasreinigung gebrauchtem Kalk, oder Sodarückständen oder Schwefelcalcium von anderen Quellen in analytisch festgestellten Verhältnissen. Durch Destillation wird dann Schwefelammon von den entstandenen Kalksalzen getrennt (so weit bietet das Patent nichts Neues dar! D. Red.). Das Destillat wird in Schwefel- oder Salzsäure aufgefangen und der frei werdende Schwefelwasserstoff in schweflige Säure oder in Schwefel umgewandelt. Die nichtflüchtigen Körper, zumeist Calciumcarbonat, werden abgelassen, letzteres wird abgeschieden für die Sodafabrikation oder in Aetzkalk für die Gasreinigung verwandelt. Schwefelcalcium, das durch Behandlung von zur Gasreinigung gebrauchtem Eisenoxyd mit Kalkmilch erhalten worden ist, wird in Lösung angewendet; das zurückbleibende Eisenoxyd kann wieder gebraucht werden. Die Mischung von dem gebrauchten Eisenoxyd mit Kalkmilch kann auch erst in den Destillationsgefässen geschehen. Aus dem rohen Gaswasser kann vor der Behandlung mit Schwefelcalcium erst Ammoniumcarbonat und -sulfhydrat abdestillirt werden. Das Calciumcarbonat wird in luftdichten Retorten mit Hilfe von injicirtem Dampf zersetzt; die Kohlensäure wird durch Ammoniakwasser oder gebrauchten Gaskalk absorbirt. Die aus dem Gaswasser abdestillirten Ammonverbindungen enthalten auch Schwefelkohlenstoff, welchen der Erfinder aus den Gasen durch Passiren derselben durch einen Oelscrubber abscheidet. Aus dem Oel könne, sagt der Patentinhaber, noch

1) John Barrow, Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 84; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 306.

der Schwefelkohlenstoff durch Destillation abgeschieden werden. — P. St. Brown[1]) (in Carrickfergus, Irland) liess sich auf die Darstellung von Ammoniumsulfat ein Patent (E. P. Nr. 804 vom 27. Febr. 1878) geben. Die Gaswasser werden nicht vollständig mit Schwefelsäure neutralisirt, sondern werden immer etwas alkalisch gehalten, beim Eindampfen durch Zusatz von etwas Soda (besser wol Ammoniak? d. Red.). Dadurch ist die Anwendung eiserner Gefässe thunlich. Die Flüssigkeit gelangt beim Eindampfen aus einem Gefäss durch Unterfliessröhren in das andere, bis Ammoniumsulfat auskrystallisirt. Im letzten wird aus den Mutterlaugen auch Cyanund Rhodanammonium gewonnen. — T. H. Davis[2]) bespricht die Verarbeitung des Gaswassers auf Ammoniak. Ebenso auch A. McDonald Graham[3]). —

Frank Clarke Hills[4]) (in Deptford) liess sich Verbesserungen im Verfahren der Darstellung von Ammonsulfat patentiren (E. P. Nr. 3257 vom 17. Aug. 1878). Die Verbesserungen bestehen darin, dass man das Ammoniak sich so mit Schwefelsäure verbinden lässt, dass in einem Stadium des Processes ein Uebermaass von Ammoniak, und in einem andern Stadium ein Uebermaass von Schwefelsäure in der Flüssigkeit ist, so dass das Eisen oder Arsen, oder beides, welches in der Säure vorhanden sein mag, niedergeschlagen werde. Der Apparat besteht aus der Combination dreier dampfdichter, mit Blei ausgeschlagener Gefässe, die sich in verschiedenen Ebenen befinden und so durch Röhren verbunden sind, dass die Flüssigkeit von einem Gefäss ins zweite und von diesem ins dritte laufen und in jedem Gefäss in passender Höhe gehalten werden kann etc. — P. Spence und Illingworth[5]) nahmen ein Patent (E. P. Nr. 2840 v. 1. Juli 1878) für den gleichen Zweck, nur geht man vom Gaswasser aus. Dasselbe passirt zunächst ein System Schlangenröhren, wo es durch Dämpfe, die bei dem Verfahren sich bilden, erhitzt wird, fliesst dann einen 10 Meter hohen mit Ziegeln ausgesetzten Thurm hinunter, wo es ammoniakhaltendem Wasserdampf begegnet, und gelangt dann in zwei Kessel, welche abwechselnd mit Kalkmilch beschickt und erhitzt werden. Das in Freiheit gesetzte Ammoniak geht mit den Wasserdämpfen zunächst durch ein Condensirrohr, dann unten in den vorhin erwähnten Thurm. Von diesem aus gelangen die Dämpfe in ein Bleigefäss, in welches fortwährend Schwefelsäure fliesst und in dem sich Krystalle von Ammoniumsulfat absetzen. Von hier aus werden die Dämpfe noch weiter benutzt zur Erwärmung der oben erwähnten Schlangenröhren. Dann passiren sie noch eine Reihe aufrechter Kühlröhren. Nachdem hier alles Wasser condensirt ist, werden

1) P. St. Brown, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 307; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 84; 8 p. 285; Chem. Zeit. 1879 Nr. 10 p. 114; 32 p. 447.

2) T. H. Davis, Chemic. News 1878 XXXVIII Nr. 986 p. 193.

3) A. McDonald Graham, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1009 p. 134.

4) Frank Clarke Hills, Chem. Zeit. 1879 Nr. 35 p. 493; Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 310.

5) P. Spence und Illingworth, Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 285.

die zurückbleibenden Gase, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, über ein Koksfeuer geleitet, und die hier gebildete schweflige Säure wird zur Schwefelsäurefabrikation benutzt. —

H. Grouven[1]) (in Leipzig) erhielt auf die Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak aus dem Stickstoff der Bruchmoore und Grünlandsmoore[2]) ein Patent (D. R. P. Nr. 2709 vom 13. März 1878). Die Moormasse, welche bis zu 3,8 Proc. Stickstoff (hauptsächlich in Form von Pflanzenproteïn) enthält, wird durch Zuführung von Wasser oder durch Abtropfung auf den nöthigen Feuchtigkeitsgehalt gebracht. Letzterer hat sich nach dem Erforderniss für die Bildung von Wasserdampf bei der weiteren Verarbeitung zu richten. Die Masse wird sodann zerkleinert, mit 10 Proc. Wiesenkreide versetzt, um den Schwefelgehalt des Moores bei weiterer Behandlung zu binden. Die auf 100 Proc. erwärmte feuchte Moormasse wird sodann in die „Cinir-Oefen" gebracht, deren vertikal stehende Cylinder nach Aufnahme der Moormasse am oberen Theil luftdicht geschlossen werden; der untere Theil ist offen zum Abzug der Dämpfe und Gase und zum Entfernen der Asche. Letztere fällt in ein Wasserbassin, das einen hydraulischen Abschluss gegen Eintritt atmosphärischer Luft in die Cylinder bildet, während die Gase und Dämpfe oberhalb dieses hydraulischen Aschenabschlusses zu weiterer Verarbeitung abziehen. Diese Cylinder werden durch Gase erhitzt, welche vorher durch den Veraschungsprocess der Moore gebildet sind und welche, behufs Bildung von schwefelsaurem Ammoniak, den gesammten Fabrikationsgang durchgemacht haben. Die Cylinder, am besten fünf, ragen über den Ofen nach oben hinaus, um die Nachfüllung der Moormasse bequem vornehmen zu können; sie sind an diesem Theil mit einem Sicherheitsventil versehen, um zu hoher Spannung der Wasserdämpfe einen Ausweg zu bieten. Die Cylinder sind nach unten ebenfalls über den Ofen hinaus verlängert, weshalb letzterer auf Säulen montirt ist. Die Räumung des Wasserbassins von der Asche erfolgt mechanisch in regelmässigen Zeitabschnitten. Die Gase der Cinir-Oefen strömen in diejenigen Oefen über, in denen die Bildung von kohlensaurem Ammoniak vor sich gehen soll. Diese Gase bestehen aus organischen, alkalischen Dämpfen und Kohlenwasserstoffgasen, vermischt mit Wasserdämpfen, freiem Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Kohlensäure. Die Gase werden durch eine in hoher Glut befindliche, ausserordentlich poröse Masse geleitet, welche aus Moor, Wiesenkreide und Töpferthon zusammengesetzt ist. Von einem ganz lufttrockenen Cementthon werden 52 Kilogrm. mit 250 Kilogrm. kochendem Wasser zu einem gleichmässigen dünnen Thonbrei angerührt. Dazu kommen 100 Kilogrm. lufttrockne Wiesenkreide in Mehlform und 136 Kilogrm. zerstossene lufttrockene Moormasse. Aus der Mischung werden Drainröhren von circa 25 Millim. lichtem Durch-

1) H. Grouven, Chem. Industrie 1878 Nr. 12 p. 398; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2034.

2) Jahresbericht 1878 p. 424.

messer angefertigt. In kleine Stücke zerschlagen, bilden sie die Contaktmasse zur Füllung der Cylinder im „Ammonium-Ofen“. Die Masse verliert in der Glühhitze des Ammonium-Ofens noch circa 63 Proc. ihres Gewichtes, ohne ihr Volumen zu verkleinern. Sie muss einen Kalkgehalt von 47 bis 50 Proc. haben; ein Mehr oder Weniger, selbst in Abweichungen bis nur 5 Proc. haben schon einen Einfluss auf ihre Wirkung. „Der Ammonium-Ofen“ besteht ebenfalls aus sechs in einem Ofen eingeschlossenen vertikalen Cylindern. Die Cylinder ragen behufs Füllung mit Contaktmasse über den Ofen hinaus, wie sie auch behufs Entleerung nach unten vorstehen. Derjenige Theil der Cylinder, welcher im Ofen sich befindet, ist von brennenden Gasen umgeben. Die Cylinder haben an ihrer unteren Partie Roste, auf denen die den ganzen Cylinder füllende Contaktmasse lagert. Durch Umkippen der Roste können die Cylinder entleert werden. Unter diese Roste treten die von den Cinir-Oefen eintretenden Gase in die Contaktmasse hinein. Nach vier- bis fünfstündigem Gebrauche der „Contaktmasse“ muss atmosphärische Luft für kurze Zeit durchgeleitet werden, um allen abgelagerten Kohlenstoff durch Verbrennen zu entfernen. Wenn die Gase diese „Contaktmasse“ durchstreichen, so wird einmal das Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff mit dem in jenen enthaltenen Kohlenstoff Kohlensäure und Kohlenoxyd bildet, sodann der organisch gebundene Stickstoff in kohlensaures Ammoniak umgewandelt. Beim Austreten aus dem „Ammoniumofen“ werden die Gase mittelst eines Exhaustors durch einen Kühlapparat gesogen, wo sich zwei Drittel des Ammoniumcarbonats in Wasser condensiren. Die Lösung desselben wird mit Gyps digerirt um schwefelsaures Ammoniak zu bilden. Das letzte Drittel Ammoniumcarbonat wird gewonnen, indem die Gase bei einer Temperatur von etwa 40° durch Cylinder streichen, welche mit kleinen aus Gyps (60 Proc.) und Wiesenkreide bestehenden Kügelchen angefüllt sind. Wenn dieses Gypsschrot mit schwefelsaurem Ammoniak gesättigt ist, gelangt es in die Gypsdigestorien, welche eine 18procentige Ammoniumsulfatlösung liefern. Die von Ammoniak und Kohlensäure befreiten, brennbaren Gase dienen zur Heizung der Oefen und Fabrikräume. Um die Wärmegrade in dem Ofen zu controliren, hat der Patentinhaber ein Pyrometer construirt, welches aus einer Porcellanröhre besteht, in der sich, zwischen Kohlenpulver gebettet, drei Körner von Kupfer-Antimonlegirungen von verschiedenen Schmelzpunkten befinden. Diese Legirungen bestehen aus:

1) 72 Kupfer, 28 Antimon,
2) 75 „ 25 „
3) 80 „ 20 „

Rickmann[1]) (in London) liess sich ein Verfahren der Herstellung von Ammoniak (aus atmosphärischem Stickstoff) nebst dazu benutztem Apparat patentiren (E. P. Nr. 3341 vom 24. Aug.

1) Rickmann, Chem. Zeit. 1879 Nr. 38 p. 549.

1878). Geneigt liegende, an beiden Enden mit luftdichten Thüren versehene eiserne oder feuerfeste Thon-Retorten von elliptischem Querschnitt werden mit einem bei hoher Temperatur leicht oxydirbaren Material, wie Koks, Eisenschwamm etc., beschickt und auf etwa 556° C. erhitzt. Am unteren Ende der Retorten wird nun eine Mischung von Wasserdampf und Luft eingeblasen. Der Wasserdampf zersetzt sich in Berührung mit glühender Kohle, und der frei werdende Wasserstoff soll mit dem Stickstoff der atmosphärischen Luft Ammoniak bilden, das an dem oberen Ende der Retorten mit Wasserdampf gemischt ausströmt [1]). — Legrand und Dubernard [2]) (in Saint-André-lez Lille) wollen Ammoniak (F. B. vom 27. Dec. 1876) in der Weise darstellen, dass sie das in der Rohpotasche aus Melassenschlempe oder den Wollwaschwässern enthaltene Cyankalium nach der bekannten Reaktion durch Wasserdämpfe zersetzen. Die Ausbeute, auf Ammonsulfat berechnet, betrage 1—4 Proc. vom Gewicht der rohen Potasche. 250 Kilo Rohpotasche erheischen kaum 2 Kilo Dampf; die Reaktion ist in einer halben Stunde vollendet. — Swindells und Lancaster [3]) wollen das in den Eisenhohöfen gebildete und mit den Gichtgasen entweichende Ammoniak in eigenthümlicher Weise verdichten und zugleich das in diesen Gasen enthaltene Cyan durch überhitzten Wasserdampf zersetzen und auch den als Cyan vorhandenen Stickstoff als Ammoniak gewinnen. — Adolf Frank [4]) machte gelegentlich einer Abhandlung über Ammoniaksoda (vergl. Seite 304) auf die Wichtigkeit der Gewinnung der Ammoniaksalze als Nebenprodukt der Kokerei [5]) aufmerksam.

Gentles [6]) (in Saint Helens) liess sich ein Verfahren der Darstellung von Salmiak (E. P. Nr. 2224 vom 3. Juni 1878) patentiren. Das Eigenartige des Patentes besteht in der Anwendung von Chlorcalcium. Kohlensaures Ammoniak wird in eine Lösung von Chlorcalcium überdestillirt, wodurch sich Chlorammon und kohlensaurer Kalk bildet. Zwecks praktischer Ausführung der Erfindung verwendet man die Ammoniak enthaltenden Gaswässer oder andere, kohlensaures Ammoniak enthaltende Flüssigkeiten. Das die Lösung von Chlorcalcium enthaltende Gefäss kann aus Holz oder Eisen bestehen und ist mit Rührwerk versehen. Nach Beendigung der Destillation lässt man die aus Chlorammon und Calciumcarbonat bestehende Masse sich absetzen,

---

1) Im Principe nicht neu und wahrscheinlich eben so erfolglos wie alle derartigen früheren Vorschläge. Die Redakt.

2) Legrand und Dubernard, Bullet. de la soc. chim. 1878 XXX p. 480.

3) Swindells und Lancaster, Bullet. de la soc. chim. 1878 XXX p. 330.

4) Adolf Frank, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1879 p. 52.

5) Jahresbericht 1856 p. 82; 1857 p. 122; 1858 p. 142.

6) Gentles, Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 195; Chem. Zeit. 1879 Nr. 24 p. 320; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1138.

zieht die oben stehende klare Flüssigkeit ab und leitet sie in eine Abdampfpfanne. Durch Ansäuern mit Salzsäure wird das neben Chlorcalcium in der Lösung enthalten gewesene Arsen als Arsentrisulfid niedergeschlagen. Durch darauf folgendes Alkalischmachen mittelst Ammoniak wird das etwa vorhandene Eisen als Oxyd abgeschieden. Nach dem Absetzen wird die abgezogene Flüssigkeit bis zum Krystallisiren eingedampft. Das ausgewaschene und darauf getrocknete Calciumcarbonat kann als Ersatz für Kreide zur Kohlensäuredarstellung benutzt werden. — H. Vogler[1]) ermittelte die Zusammensetzung des käuflichen kohlensauren Ammoniaks und fand, dass dieselbe einer Verbindung von neutralem Ammoncarbonat mit carbaminsaurem Ammon entspreche. Der Verwitterungsrückstand ist lediglich saures Carbonat NH_4HCO_3, welches nicht luftbeständig ist. sondern nach und nach verdunstet. — Spencer Pickering[2]) fand, dass der Ammonnitrat den gebräuchlichen Angaben entgegen, bei 165—166° schmelze und bei 185° C. (und nicht bei 250°, wie Miller angiebt) sich in Stickoxydul und Wasser zersetze.

L. Troost[3]) theilt die Ergebnisse seiner Arbeiten über neue Verbindungen des Ammoniaks mit der Salzsäure mit. Salzsäure und Ammoniak sind bis jetzt nur in dem Verhältnisse miteinander verbunden worden, in welchem sie in Salmiak enthalten sind, den man als eine dem Chlorkalium und Chlornatrium analoge Verbindung ansehen kann. Die Untersuchung, welche Verf. seit längerer Zeit über die Dampfdichten der Ammoniakverbindungen verfolgt, haben ihn zur Auffindung einer grossen Zahl eigenthümlicher Verbindungen geführt, welche das trockene Ammoniakgas mit der Salzsäure, der Schwefelsäure und vielen anderen mineralischen sowie organischen Säuren eingeht. In der vorliegenden ersten Mittheilung über diesen Gegenstand beschäftigt er sich mit der Beschreibung der Darstellungsmethoden der Chlorhydrate mit überschüssigem Ammoniak, sowie mit der Darlegung derjenigen Umstände, welche als Beweis für die Existenz dieser eigenthümlichen chemischen Verbindungen anzusehen sind. Gasförmiges absolut trockenes Ammoniak, welches völlig frei von jeder Spur eines substituirten Ammoniaks ist, wird mit reiner trockener Salzsäure gesättigt und dann das so erhaltene Salz in einem geschlossenen Gefässe bei Gegenwart eines reichlichen Ueberschusses von gasförmigem Ammoniak destillirt, wobei man die Produkte auf verschiedene Temperaturen abkühlt. Unter diesen Bedingungen lassen sich zwei bestimmte Verbindungen isoliren, welche durch ihren Schmelzpunkt, ihre Krystallform sowie durch ihre Dissociationsspannungen wol charakterisirt sind. Das

1) H. Vogler, Zeitschrift für analyt. Chemie 1878 XVII p. 451; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2139; Dingl. Journ. 230 p. 512; Chem. Industrie 1878 Nr. 11 p. 367; Chem. Centralbl. 1879 p. 801.

2) Spencer Pickering, Chemic. News 1879 XXXVIII Nr. 993 p. 267.

3) L. Troost, Compt. rend. LXXXVIII p. 578; Monit. scientif. 1879 Nr. 449 p. 525; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1011 p. 162; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 206; Chem. Centralbl. 1879 p. 324.

erste Produkt enthält auf 1 Aeq. Chlorwasserstoff 4 Aeq. Ammoniak. Der Verf. nennt es Chlorwasserstoff-Tetraammoniak *(„chlorhydrate tétra-ammoniacal“)*. Es schmilzt bei + 7°. Seine Krystalle depolarisiren das Licht energisch und gehören demnach nicht dem Typus des Salmiaks an. Das Salz ist wasserfrei und seine Formel $HCl,4NH_3$. Wenn man die Spannung des durch dasselbe abgegebenen Ammoniakgases bestimmt, so findet man, dass diese bei ein und derselben Temperatur constant bleibt, sobald man das Volum des Gases, welches an der Oberfläche der dissociirten Substanz existirt, variirt, gerade so, wie die Tension des Wasserdampfes bei Gegenwart von überschüssigem flüssigen Wasser in einem Raume constant bleibt, den man bei gleich bleibender Temperatur vergrössert oder verkleinert. Man kann demnach das über dem Salze existirende Ammoniak wegnehmen ohne die der betreffenden Temperatur entsprechende Spannung zu verändern; dieselbe stellt sich sogleich wieder her, so lange in dem Apparate noch unzersetztes Salz vorhanden ist. Dies ist eine wol charakterisirte Eigenthümlichkeit, welche für sich allein schon ausreichen würde, um die Existenz des Chlorwasserstoff-Tetraammoniaks als bestimmte chemische Verbindung darzuthun. Mit steigender Temperatur nimmt die Dissociationsspannung rasch zu, wie sich aus folgender Tabelle ergiebt.

Temperatur	Dissociat.-spannung	Temperatur	Dissociat.-spannung	Temperatur	Dissociat.-spannung	Temperatur	Dissociat.-spannung
	Millim.		Millim.		Millim.		Millim.
—36,0°	140	—20,0°	310	—10,8°	555	+5,0	1415
—28,6°	165	—17,7°	360	— 6,0°	730	+6,0	1480
—27,0°	180	—16,0°	395	0,0°	1035	+7,0	1660
—23,0°	240	—13,0°	485	+ 3,0°	1255	+8,0	1800

Die zweite Verbindung enthält 7 Aeq. Ammoniak auf 1 Aeq. Chlorwasserstoff. Der Verf. bezeichnet sie als Chlorwasserstoff-Heptaammoniak *(chlorhydrate hepta-ammoniacal)*. Das Salz schmilzt bei — 18° und die Flüssigkeit besitzt alle Eigenschaften der Ueberschmelzung: Wenn man sie rasch abkühlt, so wird sie dick und bei — 40° erstarrt sie zu einer durchscheinenden Krystallmasse. Die Krystallgestalt lässt sich nicht feststellen; ebensowenig irgend eine optische Eigenschaft, welche zur Unterscheidung von dem vorhergehenden Salze dienen könnte; das Aussehen der Verbindung ist durchaus verschieden. Die Formel ist $ClH,7NH_3$. Die Erscheinungen, welche sich bei der Dissociation des Salzes zeigen, sind genau dieselben wie beim Chlorwasserstoff-Tetraammoniak, in welches der Körper in dem Maasse, wie er Ammoniak verliert, allmälig übergeht. Bei steigender Temperatur nimmt die Dissociationsspannung ebenfalls rasch zu, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Temperatur	Dissociat.-spannung	Temperatur	Dissociat.-spannung	Temperatur	Dissociat.-spannung	Temperatur	Dissociat.-spannung
	Millim.		Millim.		Millim.		Millim.
—36,0°	580	—31,1°	750	—27°	895	—23,0	1060
—33,0°	665	—28,6°	835	—25°	980	—21,0	1130

Verf. ist der Meinung, dass dies wol noch nicht die letzte Verbindung dieser Art sein dürfte. Eine weitere Verfolgung des Gegenstandes ist bis jetzt nur an der Schwierigkeit gescheitert, die zu den Versuchen nöthigen niedrigen Temperaturen constant zu erhalten. Die bis jetzt bekannten Verbindungen zwischen Salzsäure und Ammoniak bilden eine Reihe, deren erste drei Glieder die folgenden sind: ClH,NH_3, $ClH,NH_3 + 3NH_3$, $ClH,NH_3 + 2(3NH_3)$. —

Kalisalze (mit Ausschluss des Salpeters).

A. Blügel[1]) lieferte eine Schilderung des Verfahrens der Fabrikation von Potasche nach Leblanc, wobei er besonders diejenigen Punkte hervorhebt, in denen sich diese Fabrikation von der Sodafabrikation nach dem Leblanc-Process unterscheidet. Diese Punkte sind hauptsächlich der erheblich höhere Preis des Chlorkaliums, die grössere Flüchtigkeit der Kaliumverbindungen bei höheren Temperaturen, die Schwerlöslichkeit des Kaliumsulfats in concentrirten Potaschelösungen und das Nichtentstehen von Mutterlaugen im Laufe der Fabrikation. Als Rohmaterial dient hauptsächlich Chlorkalium aus den Stassfurter Fabriken mit 96—99 Proc. Chlorkalium und 1,5 bis 0,5 Proc. Maximalgehalt an Chlornatrium, ferner Chlorkalium mit 10—12 Proc. Kaliumsulfat von der Verarbeitung der Schlempekohle, Kaliumsulfat derselben Quelle, gewöhnlich Cyanverbindungen enthaltend und endlich durch Umsetzung aus Stassfurter Salzen gewonnenes Kaliumsulfat. Die möglichst vollständige Ueberführung des Chlorkaliums in Sulfat, welche wegen des höheren Preises des Chlorkaliums selbst auf Kosten eines Mehrverbrauchs von Schwefelsäure anzustreben ist, erfordert eine höhere Temperatur als beim Natronsalz; Pfannen- und Ofenmaterial werden deshalb auch stärker angegriffen. Diese Ueberführung findet meist mit heisser 60grädiger Schwefelsäure in gusseisernen Pfannen in Flammöfen statt, welche letztere vortheilhafter sind als Muffeln. Der mechanische Ofen von Jones und Walsh[2]) ist in einer deutschen Potaschefabrik in Gebrauch und liefert bei befriedigender Ausbeute an starker Salzsäure, geringerem Brennmaterial- und Säureverbrauch ein gleichmässigeres, hochprocentigeres und weniger

1) A. Blügel, Dingl. Journ. 233 p. 53, 145; Monit. scientif. 1879 Nr. 455 p. 1149; im Auszuge Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 311.

2) Bei Vorster und Grüneberg in Kalk bei Deutz (vergl. Seite 306) eingeführt.

saueres Produkt als der Herdofen. Nachtheilig sind häufige Betriebsstörungen und Reparaturen. Verf. liess sich Hand- und mechanische Oefen mit aus Chamottemauerwerk und Gypsmörtel hergestellten Pfannen patentiren (D. R. P. Nr. 4207), welche die gusseisernen Pfannen vortheilhaft ersetzen können, wie dies Verf. durch eine Zusammenstellung von Betriebsresultaten mit Muffelöfen, Flammöfen mit gusseisernen und Chamottepfannen, sowie von mechanischen Oefen darthut. Bei ziemlich vollständiger Umsetzung des Chlorkaliums ist bei Handöfen und insbesondere bei Muffelöfen ein erheblicher Ueberschuss an freier Schwefelsäure nicht zu vermeiden. Zur Fortleitung der mit den Verbrennungsgasen gemischten Salzsäure dienen auf 10—15 Meter hin gusseiserne, weiterhin Thonröhren; ein vor dem eigentlichen Condensationsapparat eingeschalteter Sandsteintrog ev. mit Brause oder ein kleiner Koksthurm verdichtet die stark schwefelsäurehaltige Salzsäure für sich. Die Umwandlung des Kaliumsulfats in Potasche geschieht im Sodaschmelzofen und zwar in Oefen für kleine Ladungen. Die anfänglich in Deutschland eingeführten und noch jetzt in einzelnen Fabriken beibehaltenen Oefen mit 2 Füchsen, bei denen die Feuergase die Schmelze 2 Mal in umgekehrter Richtung bestreichen, erzeugen eine unnöthig hohe Temperatur, welche Verflüchtigung der Kaliverbindungen herbeiführt und wobei das Ofenmaterial stärker angegriffen wird, auch fehlt bei deren Gebrauch die Abhitze zur Eindampfung der Laugen. In den erwähnten kleinen Oefen mit 6 Quadratm. Schmelzabtheilung und 5 Quadratmeter Arbeitsfläche der etwas erhöhten Vorwärmeabtheilung lassen sich 30 Beschickungen von je 150 Kilogrm. Sulfat (mit 130 bis 160 Kilogrm. Calciumcarbonat und 65—80 Kilogrm. Steinkohle) oder 34—36 von je 124 Kilogrm. Sulfat in 24 Stunden verschmelzen. Die Mischungsverhältnisse variiren nach der Art der Arbeit sowie der Reinheit und sonstigen Beschaffenheit des Material's. Bei Kalk und Kohle in Stücken braucht man mehr als wenn dieselben fein gepulvert, doch erhält man eine mehr lockere leichter auslaugbare Schmelze. Lockeres gut zersetztes, möglichst neutrales Sulfat ist besonders für den Schmelzprocess geeignet, somit das durch Wechselzersetzung aus Stassfurter Salzen erhaltene ein geschätztes Rohmaterial. Der verwendete Kalk soll möglichst rein sein, namentlich nicht viel Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und wenig Magnesia enthalten. Bei Verwendung von Kreide (in Pommern) sind deren 10—12 Proc. Wasser in Rechnung zu ziehen. Man verwendet den Kalk in erbsen- bis haselnussgrossen, durch den Steinbrecher und ev. noch ein Grobwalzwerk hergestellten Stücken. Die verwendete Steinkohle (oder reine, böhmische Braunkohle) soll backend, leicht schmelzbar und möglichst frei von Asche sein, welche die Bildung unlöslicher Silicate und Aluminate veranlasst, die das Auslaugen erschwert und Alkaliverluste herbeiführt. Kohle mit weniger als 6 Proc. Asche ist direkt verwerthbar; andere wird durch Setzmaschinen oder durch Eintragen in eine Lauge von 38° B. z. B. Chlorcalciumlauge gereinigt, indem man nur die obenauf schwimmende Kohle

nach gutem Auswaschen zur Schmelzung verwendet. Die Kohle kommt als Kohlenklein, ungemahlen zur Verwendung. Das gewöhnlich nur mit dem Hammer oberflächlich zerkleinerte Sulfat würde man besser bis auf Haselnussgrösse zerkleinern, ebenso wäre eine sorgfältigere Mischung der Schmelze vor deren Eintragen, wenn ohne grosse Mehrkosten ausführbar, anzurathen. Bei Benutzung sehr stickstoffreicher Mischkohle z. B. einiger englischer Sorten wie der Sunderland-Kohle (*Ryhope peas*), in einigen pommerschen Fabriken hat sich die Gewinnung des beim Schmelzprocess gebildeten Ferrocyankaliums (0,5—1 Proc. der producirten Potasche) als lohnend erwiesen [1]). Der Schmelzprocess selbst verläuft ganz analog der Sodaschmelze. Zur Bedienung eines Ofens oben ausgeführter Leistungsfähigkeit sind 2 Mann erforderlich. Durch Verwendung dichter scharf gebrannter, auf hohe Kante gestellter bester Chamottesteine für den einige Centim. zu vertiefenden Herd lässt sich die in Folge Durchdringung der Steine allmälig eintretende Hebung des Herds ziemlich lange vermeiden. Unzersetzt gebliebenes Kaliumsulfat wird im weiteren Verlaufe des Processes ausgeschieden und aufs Neue verarbeitet. Oft lässt man absichtlich einen Theil des Sulfats im Schmelzofen unzersetzt und führt dies auf die Vorschläge von Pechiney und Weldon [2]) hin, die sich jedenfalls auch für den Potascheprocess bewähren werden. Beabsichtigt man die Gewinnung von Ferrocyankalium, so hat man umgekehrt wie beim Pechiney'schen Verfahren, einen Theil der Mischkohle erst gegen Ende des Processes zuzusetzen, wobei der grösste Theil des Stickstoffgehaltes dieser Kohle mit der schon reichlich gebildeten Potasche in Cyanverbindung übergeht. Gute Potascheschmelzen enthalten etwa 41—45 Th. Kaliumcarbonat (einschliesslich Kalihydrat) 0,5 — 1,5 Kaliumsulfat und 0,4 — 1,0 Schwefelkalium. Das Auslaugen der Schmelze geschieht nach 24 bis 48 Stunden meist im Shank'schen Apparat, zweckmässig zu je 6 Kästen. Auf je 100 Kilogrm. in 24 Stunden auszulaugender Schmelze sind 0,7—1 Cubikm. Auslaugeraum veranzuschlagen. Das Auslaugewasser wird nur im Winter auf etwa 30° erwärmt; die Temperatur darf im Kasten mit starker Lauge nicht über 40—45° steigen, wofür im Sommer erforderlichen Falls besondere Einrichtungen zu treffen sind; anderenfalls findet erhebliche Rückbildung von Schwefelkalium statt. Die Laugen zeigen 20—30° B., die Rückstände sollen trocken nur noch 0,2—0,4 Proc. Kaliumcarbonat enthalten. Gute Laugen enthalten annähernd in 100 Cubikcentim. 25—30 Grm. K_2CO_3 (einschliesslich KOH, welches etwa 8—10 Grm. K_2CO_3 entspricht), 0,3—1,5 K_2SO_4, 0,3—1,0 K_2S und 0,3—0,8 KCl, ferner in geringeren Mengen Kalium-Aluminat, -Silicat, Thiosulfat, Ferrocyankalium, sowie die

1) Wie H. Grüneberg anführt, ist dies in der Fabrik Pommerensdorf und in der Fabrik von Andrae und Grüneberg der Fall. Vergl. A. W. Hofmann's Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. 1. Abtheil. p. 406.

2) Vergl. Seite 309 und 310.

Laugen grüngelb bis gelbbraun färbendes Schwefeleisenkalium. Zur Herstellung hochprocentiger weisser calcinirter Potasche ist das Kaliumhydrat in Carbonat, das Sulfid in Carbonat oder Sulfat, das Thiosulfat in Sulfat, Kaliumaluminat und Silicat unter Abscheidung von Thonerde und Kieselsäure möglichst in Carbonat zu verwandeln. Das Eisen des Schwefeleisenkaliums ist als Schwefeleisen oder Eisenoxyd, das Ferrocyankalium als solches abzuscheiden oder durch Verbrennung unter Bildung von Eisenoxyd und Kaliumcarbonat zu zerstören. Die schon erwähnte Schwerlöslichkeit von Kaliumsulfat in concentrirten Potaschelösungen gestattet auch die Abscheidung und Wiederbenutzung desselben bei diesen Reinigungsprocessen, die bei guten Rohlaugen sämmtlich noch in diesen durchführbar sind.

Zur Erzielung eines hochprocentigen weissen Produkts durch direktes Eindampfen und Calciniren der passend behandelten Rohlaugen, dürfte das Pechiney'sche Verfahren wesentlich beitragen. Bisher ist noch eine zweimalige Calcinirung, welche ein vollkommen weisses Produkt liefert, die Regel. Das Eindampfen der vorher carbonisirten oder nicht carbonisirten Rohlaugen geschieht mit ober- oder unterschlächtiger Feuerung. Bei nur einmaliger Calcination muss die Carbonisirung der Laugen dem Eindampfen vorangehen und ist oberschlächtige Feuerung, welche die Lauge verunreinigt, ausgeschlossen. Bei oberschlächtiger Feuerung bewirkt schon die in den Feuergasen enthaltene Kohlensäure eine gewisse Carbonisation; vollendet wird dieselbe durch (erforderlichen Falls filtrirte) Verbrennungsgase von Koks, Kalköfen oder den Fabrikfeuerzügen, welche Gase eingepresst oder durchgezogen oder auch in mit Koks, Eisenblech etc. gefüllten Thürmen ohne Druck den Laugen entgegengeführt werden. Neben dem Kaliumhydrat wird auch das Schwefelkalium, leichter bei Anwendung von Kohlensäure unter Druck, in Carbonat übergeführt; zugleich bewirkt auch der Kohlensäure stets beigemengte überschüssige Luft eine Oxydation der Sulfide. Eine besondere nachfolgende Oxydation in denselben Apparaten ist namentlich bei nur einmaliger Calcination erforderlich. Vor dem Einlaufen in die Abdampfpfanne lässt man die carbonisirte Lauge längere Zeit sich klären. Die von der Verbrennung der Feuerungs- und Mischkohle (zusammen etwa 100 Kilogrm. Steinkohle auf 100 Kilogrm. Sulfat) noch zur Verfügung stehende reichliche Hälfte der entwickelten Wärme ist zur Verdampfung der Rohlaugen etc. mehr als ausreichend, da auf 100 Kilogrm. vorschmolzenes Sulfat höchstens 150—200 Kilogrm. Wasser zu verdampfen sind; in vielen Fabriken wird jedoch die Abhitze des Schmelzofens noch nicht so rationell benutzt wie das Brennmaterial z. B. in den Salinen. Abdampfen mit oberschlächtiger Feuerung ist bequem und ökonomisch, greift die Pfannen weniger an und erfordert wenig Bedienung, dagegen nimmt die Lauge Flugstaub, und namentlich wenn nicht carbonisirt, schweflige Säure aus den Feuergasen auf. Die Pfanne für einen Ofen oben angegebener Leistungsfähigkeit besitzt bei oberschlächtiger Feuerung etwa 18 Quadratm., bei unterschlächtiger

35—45 Quadratm. Grundfläche. Man dampft unter fleissigem Umrühren bis zur Breiconsistenz und entleert dann in Behälter, wo die Masse ziemlich rasch erstarrt. Bei nicht carbonisirten Laugen bringt man zur vollständigen Umwandlung des Restes die Salzmasse mit etwas Sägemehl gemischt in den Calcinirofen. Zeigt die warme Lauge 30° B., so beginnt die Abscheidung des Kaliumsulfats; bei 55° B. ist fast alles Sulfat und vorhandenes Ferrocyankalium schlammförmig abgeschieden. Der Salzschlamm wird von dem stets rein zu haltenden Boden auf einen Seiher gebracht, von wo die Lauge wieder in die Pfanne zurückläuft. Man kann auch die Laugen unterschlächtig bis auf 45° B. eindampfen, zur Abscheidung von Sulfat und Ferrocyankalium in schmiedeeisernen Behältern bis auf einen gewissen Grad abkühlen lassen (wobei etwas $K_2CO_3 2H_2O$ mit auskrystallisirt) und dann ebenfalls oberschlächtig zur Breiconsistenz verdampfen. Zur Calcination gelangt entweder die Salzmasse oder eine 55—56° B. starke Lauge, und zwar erfolgt die Operation in Calcinirröhren, die denen der Sodafabrikation ganz ähnlich und ein- oder zweitheilig sind; bei eintheiligen wird die Abhitze gewöhnlich noch zur Eindampfung verwerthet. Lauge fliesst in die bereits rothglühende vertiefte Herdsohle, damit kein Einsickern stattfindet. Sorgfältiges Durcharbeiten und genaue Temperaturregulirung sind zur Erzielung eines guten Produktes erforderlich. Das erste Produkt enthält 85—92 Proc. Kaliumcarbonat (einschliesslich Kaliumhydrat, Silicat und Aluminat), 10—2 Proc. Sulfat, 2,5—0,5 Proc. Chlorkalium sowie wechselnde Mengen Unlösliches. Bei direktem Absatz dieses Produktes ist eine möglichst vollständige Abscheidung des Sulfates durch Abkühlung der warm etwa 52grädigen zuvor carbonisirten Lauge erforderlich. Behufs Raffinirung wird die Potasche nochmals in Eisenblechgefässen unter Dampfzutritt zu 50—52grädiger (warm gewogen) Lauge gelöst abgekühlt und unter Abscheidung des Sulfats geklärt. Die geklärte Lauge fliesst in die Calcinationsöfen; der in England zur Sodacalcination neuerdings verwendete Mactear'sche mechanische Ofen [1]) dürfte für Potasche sich auch bewähren, doch für die gewöhnliche Produktion zu gross sein. Die calcinirte Potasche lässt man auf 10 Centim. hohen Eisenblechkästen erstarren und füllt sie noch warm in die Fässer. Bei hoch (96—99)proc. Chlorkalium erhält man bei gut geleiteter Fabrikation 95—98,5proc. Potasche; 90—92proc. Waare wird auf Wunsch durch Wasserzusatz (mittelst Brause etc.) hergestellt. Trockene raffinirte Potasche enthält durchschnittlich 92—98,5 Proc. K_2CO_3 (einschliesslich Hydrat, Silicat, Aluminat), 2,5—0,5 Na_2CO_3, 2,5 bis 0,6 KCl und 3,0—0,4 K_2SO_4. Der bei der Raffination des ersten Produktes resultirende, aus etwa 85 Proc. K_2SO_4, 10 Proc. K_2CO_3, 1,5 Proc. KCl und Unlöslichem bestehende Salzschlamm wird zur Gewinnung der darin enthaltenen Potasche mit wenig heissem Wasser ausgelaugt, die erhaltene Lauge zur Auflösung weiterer Mengen ersten

1) Jahresbericht 1878 p. 377, 378; 1879 p. 315.

Produktes verwendet. Das restirende Sulfat wandert nach dem Waschen und Trocknen wieder in den Schmelzofen. Aehnlich wird auch der aus der concentrirten Rohlauge erhaltene Salzschlamm verarbeitet. Das Ferrocyankalium wird ev. aus einer durch Auskochen des Salzschlammes erhaltenen 36° B. (heiss gewogenen) Lösung gewonnen und durch Umkrystalliren gereinigt. Eine sulfatfreie 10—15 Proc. Wasser enthaltende, feinkörnige sog. hydratirte Potasche für *Glasfabrikation* wird durch Erkaltenlassen einer höchst concentrirten klaren Potaschelösung bis zur vollständigen Ausscheidung sämmtlichen Sulfats, Eindampfen zur Trockne unter stetem Umrühren, und Sieben erhalten.

Die ausgelaugten Rückstände können ebenso wie die Sodarückstände verarbeitet werden. Bei Verarbeitung auf Natriumthiosulfat ist die gleichzeitige Bildung von Kaliumthiosulfat durch noch vorhandene Kaliverbindungen möglich. Das Schwefelregenerationsverfahren von Schaffner und Helbig[1]) würde die Wiedergewinnung der Kaliumverbindungen der Rückstände in Form von Chlorkalium ermöglichen. Die Wiedergewinnung des Sulfats bedingt bei der Potaschefabrikation bessere Ausbeute wie bei Sodafabrikation, die durch die grössere Flüchtigkeit der Kaliumverbindungen wieder theils compensirt wird, immerhin ist die Ausbeute bei guter Arbeit noch 3—5 Proc. besser als bei der Sodafabrikation. Statt theoretisch 108 KCl auf 100 Kilogrm. K_2CO_3 braucht man in der Praxis 120—128 95—98proc. KCl für 100 Kilogrm. 95—98proc. Potasche. Die Herstellungskosten für 100 Kilogrm. Sulfat stellen sich nach der detaillirten Kostenberechnung des Verf., bei Verwerthung der Salzsäure, auf 16,12 Mark, die für 100 Kilogrm. 95—98proc. raffinirter Potasche auf 36,8 Mark. Bei einer grösseren rationell eingerichteten und sorgfältig betriebenen Anlage liessen sich die Herstellungskosten bei gleichem Preis der Rohmaterialien noch um etwa 3 Mk., bei Umgehung der zweiten Calcination noch um etwa 2 Mark pro 100 Kilogrm. herabdrücken. Besonders wichtig sind rationelle Feuerungsanlagen. In Stassfurt z. B. ist die allein als Brennmaterial verwendete Steinkohle für die Fabrikation zu theuer, doch würde sich bei Einführung der bei Sodaschmelzöfen bereits verwendeten Regenerativ-Gasfeuerung auch die dort billige Braunkohle wol anwenden lassen. Als Ursache für den im Allgemeinen sehr gedrückten Preis der Potasche führt der Verf. eine Reihe von Umständen an (z. B. der beschränkte Bedarf an Potasche; die missliche Lage der deutschen Sodaindustrie; die Concurrenz der deutschen und französischen Rübenpotasche; die mangelnde Ausfuhr deutscher Potasche nach England u. s. w.) und empfiehlt den deutschen Fabrikanten Ueberproduktion zu vermeiden, glaubt aber dennoch an die allmälige weitere Ausdehnung der Potaschefabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren, die jetzt 12,000 Tonnen von 50,000 Tonnen der Gesammtproduktion liefert, da sowol die Produktion von Holzasche, als diejenige

1) Jahresbericht 1878 p. 419; 1879 p. 273 und 274.

von Rübenasche, letztere in Folge der Einführung der Osmose und der Elution, von Jahr zu Jahr abnehmen. —

Emil Meyer[1]) (in Cöpenick) liess sich eine Methode der Darstellung von reinem Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd patentiren (D. R. P. Nr. 5061 vom 19. Oct. 1877). Das Wesentliche des Verfahren ist nach der Patentschrift Folgendes: *α) Trennung der Soda.* Es ist zwar bekannt, dass beim Eindampfen einer Lösung von Soda und Potasche das erstere Alkali und in grösserer Menge ausfällt, jedoch hat bisher die auf diesem Wege durch Calciniren der Mutterlauge hergestellte Potasche noch immer einen Gehalt von 3 bis 4 Proc. Soda. Die Abscheidung des Natriumcarbonats gelingt jedoch vollständig, wenn die Lösung des Kaliumcarbonats bis zum Volumengewicht von 1,6 verdampft wird. Dann, jedoch erst bei dieser Concentration, fällt alle Soda vollständig aus; die in der Hitze davon getrennte Lösung von Potasche erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, dem Hydrat des Kaliumcarbonats ($K_2CO_3 + 2 H_2O$) und giebt nachher beim Eindampfen und Calciniren ein natriumfreies Carbonat. Letzteres ist, falls Chlorverbindungen in der Lösung enthalten waren, nicht frei davon, sondern enthält noch bis zu 1 Proc. Chlorkalium. Die Abscheidung des Natriumcarbonats gelingt nur dann vollständig, wenn ausser Chloriden und Carbonaten keine anderen Verbindungen vorhanden sind. Bei Gegenwart von Schwefelkalium, Thiosulfat oder Aetzkali wird nicht alle Soda durch die Concentration auf 1,6 Volumengewicht ausgefällt. Das Verfahren eignet sich namentlich zur Reinigung der aus den Rübenmelassen gewonnenen Potasche, bei deren Herstellung die vollständige Abscheidung der Soda bisher nicht ausgeführt wurde. Für diesen Zweck sei es aber erforderlich, vorher die Schwefelverbindungen der Melassenkohle dadurch zu entfernen, dass sie mittelst Calcinirens in Sulfat übergeführt werden. Nachdem dies geschehen und aus der wiedergelösten Potasche das schwerlösliche Sulfat abgeschieden ist, gelingt es, eine vollständig natriumfreie Potasche zu gewinnen. *β) Trennung des Chlorkaliums.* Die durch den Leblanc-Process erhaltenen Potaschelaugen enthalten eine grosse Menge Kaliumhydroxyd. Man hat nur nöthig, die aus den Schmelzen entstehenden Laugen zur Dichtigkeit von 1,47 bis 1,56 Vol.-Gew. einzudampfen und in geklärtem Zustande abkühlen zu lassen. Es krystallisirt dann reines Kaliumcarbonat von der Formel K_2CO_3, $2 H_2O$ in grossen Krystallen aus. Die Krystalle sind leicht von der Mutterlauge zu befreien und lassen nach dem Auflösen in Wasser die etwa mechanisch beigemengten Unreinigkeiten von Schwefeleisen etc. ungelöst. Die Lösung giebt beim Calciniren eine Potasche, die nur 0,1 bis 0,2 Proc. Chlorkalium enthält und ganz frei von Natrium ist. Durch Wiederholung dieses Vorganges bezw. durch Auskrystallisiren aus einer reineren Aetzkalilösung ist die

1) Emil Meyer, Patentschrift Nr. 5061 (in Auszügen Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 157; Chem. Zeit. 1879 Nr. 17 p. 210; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 858; Dingl. Journ. 232 p. 549).

Herstellung eines vollkommen reinen Kaliumcarbonats möglich. γ) *Herstellung von Kaliumhydroxyd.* Wenn die Aetzkali enthaltenden Rohlaugen, die übrig bleiben, nachdem die grössten Mengen Carbonat auf eben beschriebenem Wege auskrystallisirt sind, bis zur Stärke von 1,5 oder 1,54 Vol.-Gew. eingedampft werden, so fällt fast alles Carbonat in der Siedhitze aus. Aus der übrig bleibenden Lauge von Aetzkali und Schwefelkalium krystallisirt beim Erkalten die Verbindung $K(OH) + H_2O$ und zwar in grossen blättrigen Krystallen von bedeutender Reinheit, wenn man nach dem Erkalten auf 40 bis 60° C. die noch nicht erstarrte Flüssigkeit von den Krystallen trennt. Die Chlor- und Schwefelverbindungen bleiben in der Mutterlauge, welche ein Aetzkali mit weniger Wasser enthält, als die Krystalle, und welche nachher weiter auf ein unreines Aetzkali oder auf Potasche verarbeitet wird. Ein etwaiger Natriumgehalt bleibt ebenfalls jedesmal in der Mutterlauge. Für den praktischen Betrieb ist es vortheilhaft, vor der Eindampfung der Aetzkalilauge die in der Lösung enthaltenen Schwefelverbindungen durch Chlorkalk, Kalisalpeter, Lufteinblasung oder dergl. zu zerstören, weil dann die Krystalle sich leichter rein und weiss herstellen lassen. Am Schluss der Patentschrift heisst es: „Wenn aus der bekannten Schwerlöslichkeit der Soda in heissen Potaschelösungen leicht geschlossen werden kann, dass bei weiterer Concentration der letzteren die vollständige Abscheidung der Soda möglich sei, so ist doch bisher dies Verfahren noch nicht angewendet worden.“ Zu diesem Passus bemerkt der Referent der „Chem. Industrie“ über das in Rede stehende Patent, dass bei der Fabrikation von Potasche aus Schlempekohle immer die Soda durch Krystallisation von der Potaschelösung getrennt wird, wie dies auch in der technischen Literatur[1]) wiederholt bemerkt worden ist. —

Ein Verfahren zur Darstellung der kohlensauren Alkalien vermittelst Trimethylamins liess sich die Gesellschaft Croix patentiren (D. R. P. Nr. 5786 vom 6. Okt. 1878): α) *Kohlensaures Kali.* Durch Digeriren von Chlorkalium mit einer concentrirten Lösung von doppeltkohlensaurem Trimethylamin erhält man Kaliumbicarbonat[2]). — In Ermangelung von kohlensaurem Trimethylamin kann man direkt die Bildung dieses Salzes dadurch herbeiführen, dass man einen Theil Chlorkalium mit einer passenden und angemessen vertheilten Menge, beispielsweise mit 4 Theilen des im Handel vorkommenden Trimethylamins innig zusammenbringt. In diese neutrale Mischung leitet man bis zur vollständigen Sättigung Kohlensäure ein. Es bildet sich nach und nach zuerst kohlensaures und dann doppeltkohlensaures

1) Vergl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863 p. 55 (in dem Referate über *Composition of Crude Beet-Salt* nach Fr. Kuhlmann) und H. Grüneberg im Hofmann'schen Berichte über die Wiener Weltausstellung von 1873, Braunschweig 1874 p. 399.

2) Bernard schlug (Jahresbericht 1878 p. 361) zu gleichem Zwecke Methylamin vor.

Trimethylamin, welches in Gegenwart von Chlorkalium durch Umtausch seiner Elemente in lösliches, salzsaures Trimethylamin und doppeltkohlensaures Kali verwandelt wird, welches letztere unlöslich (? d. Red.) bleibt. Kälte, Druck und Umrühren wirken günstig auf den Verlauf der Reaktion. β) *Kohlensaures Natron.* Wendet man Chlornatrium statt Chlorkalium an, so können die Reaktionen in denselben Apparaten und in derselben Weise, wie bei der Darstellung von Kaliumbicarbonat, vor sich gehen. Man hat darauf zu achten, dass das umzuwandelnde Natrium- oder Kaliumsalz stets in Lösung in dem Trimethylamin bleibt, während dieses mit einem continuirlichen Kohlensäurestrom in Berührung kommt. — Knab[1]) stellt nach einem französischen Brevet Aetzkali (und Aetznatron) dar, indem er aus Chlorkalium mittelst Oxalsäure (s. d.) an Ammoniak gebunden, Oxalat fällt und dieses durch Kalkmilch zersetzt u. s. w. (Eine *sehr alte* Methode, auf die Samuel 1838 bereits in England ein Patent nahm. Ich selbst habe das Princip derselben als ein beachtenswerthes bei der Verarbeitung der Stassfurter Mineralien bezeichnet[2]). R. W.). —

Nach O. Braun[3]) (in Berlin) (D. R. P. Nr. 3183 vom 1. Mai 1878) entstehen beim Auslaugen der Schweisswolle mit Wasser zur Gewinnung der Potasche dadurch Schwierigkeiten, dass die Luft nicht vollständig aus der Wolle entweicht, wenn das Wasser von oben auf die trockne Wolle gegeben wird. Lässt man aber die Flüssigkeit von unten eintreten, so erhält man keine concentrirten Lösungen. Der Patentinhaber will diese angeblichen Schwierigkeiten durch einen Apparat vermeiden, der umgekippt wird, so dass die Flüssigkeit abwechselnd oben und unten eintritt. — Die aus Stassfurter Chlorkalium dargestellte Potasche (Mineralpotasche) der „*Chem. Fabrik Buckau*" in Magdeburg[4]) enthält nach der Analyse von Alberti und Hempel (im Durchschnitt):

Kohlensaures Kali	97,30	Proc.
Kohlensaures Natron	0,29	„
Schwefelsaures Kali	0,49	„
Chlorkalium	1,23	„
Feuchtigkeit	0,47	„
Nicht bestimmte Bestandtheile und Verlust	0,22	„
	100,00	Proc.

H. Goldenberg[5]) (in Wiesbaden) liess sich ein Verfahren der Gewinnung von Kalihydrat neben der *Darstellung von Weinsäure* patentiren[6]). —

---

1) Knab, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 2 p. 95; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 196; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1027.

2) Vergl. R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation 1866 p. 18 und 19 und H. Landolt's Referat über Sodaindustrie 1865 p. 458.

3) O. Braun, Dingl. Journ. 232 p. 94.

4) Nach dem Circular der Chem. Fabrik Buckau vom 1. März 1879.

5) Siehe *Weinsäure*.

6) Vergl. Jahresbericht 1861 p. 206.

Nach H. Grüneberg[1]) betrug die Einfuhr an Potasche in Deutschland 1877

157,000 Ctr., davon aus { Russland . . . . . . 29,000 Ctr.; Frankreich und Belgien . 128,000 „ }

Die gegenwärtige Produktion Deutschlands beträgt 300,000 Ctr.

M. Winkler[2]) bringt interessante Mittheilungen über die vergleichende Verarbeitung verschiedener Kalisalze zu Chlorkalium in der chemischen Fabrik von Fr. Müller zu Leopoldshall. Auf Wunsch der Direktoren des Königl. Preuss. Salzwerks zu Stassfurt, des Herzogl. Anhalt. Salzwerks zu Leopoldshall und des Salzbergwerks Neu-Stassfurt bei Stassfurt wurden im Juni 1879 in der chemischen Fabrik von Fr. Müller zu Leopoldshall Kalisalze aus den genannten 3 Salzwerken einer vergleichenden Verarbeitung zu Chlorkalium unterworfen, um ihr verschiedenes Verhalten kennen zu lernen, vielleicht auch ein Urtheil über ihren Werth zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurden in Zeitabständen von je 8 Tagen in den 3 Salzwerken je 1400 Ctr. Kalisalze von den verschiedenen Abbaustätten in unparteiischer Weise in denselben Mengeverhältnissen entnommen, als dies bei der gewöhnlichen Salzförderung zu geschehen pflegt, um so ein grosses Durchschnittsmuster aus jedem der 3 Salzwerke zu erzielen. Von den beiden entfernter gelegenen Salzwerken wurden der vorbezeichneten chemischen Fabrik die Kalisalze zum Schutze gegen Witterungseinflüsse in bedeckten Güterwagen zugesendet. Die völlig getrennte Verarbeitung der Kalisalze von den verschiedenen Salzwerken geschah mit denselben, einmal vorhandenen Einrichtungen, nach der in der Fabrik üblichen Methode und ganz in der gewohnten Art und Weise. Alle festen Produkte und Nebenprodukte wurden verwogen und dabei sorgfältig bemustert. Ihre Untersuchung, meist nur auf Chlorkalium und Wasser, wurde durch den Analytiker der Fabrik, v. Mosch, ausgeführt. Die flüssigen Produkte wurden cubicirt, ihr Gewicht wurde aus dem Gewichte je eines Cubikfuss berechnet, ihr Chlorkalium- und Wassergehalt ebenfalls aus entnommenen Proben ermittelt. Etwa 12 Proc. der von jeder Kalisalzsorte gewonnenen Löserückstände, welche aus einem bekannten Kalisalzquantum herrührten, wurden zur Erzielung eines guten Durchschnittsmusters für die Analyse calcinirt und gemahlen. Die gewonnenen Analysenresultate wurden der Berechnung des Gehaltes der ganzen Rückstandsquanten zu Grunde gelegt. Welche Rückstände calcinirt und gemahlen werden sollten, wurde willkürlich bestimmt, bevor die Lösung von den Rückständen abgezapft worden war. Die nicht calcinirten ca. 88 Proc. der gewonnenen Löserückstände wurden zu Kieserit verwaschen, um bezüglich des erzielten Kieserits die zu verarbeitenden Kalisalze vergleichen zu können. Die gewonnenen Klärschlämme wurden einmal in nassem, dann in calcinirtem und gemahlenem Zustande verwogen, bemustert und

1) Vergl. Der Zolltarif für Chemikalien, Berlin 1879 p. 20.

2) M. Winkler, Chem. Zeit. 1879 Nr. 33 p. 458.

analysirt. In den Mahlgutproben wurden alle Bestandtheile festgestellt, um daraus vielleicht einen Schluss über die Veranlassung für ihre verschiedene Consistenz ziehen zu können. Die von der Verarbeitung der Kalisalze erzielten Mutterlaugen wurden zwar cubicirt und analysirt, ihre fabrikatorische Verarbeitung wurde aber nicht weiter verfolgt wegen der Schwierigkeit, sie bis zu ihrer vollständigen Ausbeutung an Chlorkalium zu verfolgen, auch weil es bei ihrem voraussichtlich ziemlich gleichen Chlorkaliumgehalte ohne ihre Verarbeitung möglich erschien, ein ausreichendes Urtheil über das Ergebniss der Verarbeitung der verschiedenen Kalisalze zu gewinnen. Nach diesen Vorausschickungen über die Art der Ausführung der 3 Parallelversuche, bei welchen der Gang der Fabrikation als bekannt vorausgesetzt worden, mögen nachstehend die Ergebnisse derselben folgen. Dem Gewichte nach ergaben sich folgende Ausbeuten aus den verschiedenen Kalisalzen, wobei zu bemerken, dass die gleichartigen Produkte immer auf einen gleich grossen Wassergehalt reducirt wurden:

	von Neu-Stassfurter Salzen	Stassfurter Salzen	Leopoldshaller Salzen
an ungedecktem Chlorkalium	19,19 Proc.	17,05 Proc.	17,20 Proc.
an nassen Rückständen . .	26,46 „	29,98 „	26,77 „
an desgl. Klärschlämmen .	10,12 „	6,20 „	5,63 „
an Kieserit in Blöcken . .	9,49 „	10,08 „	10,83 „

von den verarbeiteten Kalirohsalzen. Ferner wurden auf je 100 Theile von diesen 157,37 resp. 152,6 resp. 162,6 Theile an Mutterlaugen gewonnen. Die Ausbeute an Block-Kieserit aus den Löserückständen ebenfalls nach Reduktion des Gewichts der letzteren auf einen gleichen Wassergehalt betrug 33,95 resp. 33,98 resp. 44,44 Proc. derselben. Die von den 3 Salzwerken gelieferten Kalisalze enthielten an Chlorkalium nach den Angaben der betreffenden Analytiker 15,3 resp. 16,4 resp. 17,2 Proc. Davon wurden wiedergefunden:

	von Neu-Stassfurter Salzen	Stassfurter Salzen	Leopoldshaller Salzen
im I. Anschuss von Chlorkalium (ungedeckt) . .	10,19 Proc.	10,17 Proc.	11,84 Proc.
in den nassen Rückständen .	1,23 „	1,24 „	1,377 „
in desgl. Schlämmen . . .	0,88 „	0,86 „	0,586 „
es müssen also in die Mutterlaugen gegangen sein, wie die Differenz ergiebt . .	3,00 „	4,13 „	3,397 „
zusammen	15,30 Proc.	16,40 Proc.	17,200 Proc.

Die durch die Rückstände und Klärschlämme veranlassten Verluste an Chlorkalium betrugen also 2,11 resp. 2,10 resp. 1,963 Proc. Dagegen war die Gesammtausbeute 13,19 resp. 14,30 resp. 15,237 Proc. Chlorkalium, wovon freilich bei weiterer Verarbeitung noch Verluste eintreten werden durch das erforderliche Decken der Produkte, durch die bei Versiedung der Mutterlaugen resultirenden sogenannten Bühnensalze, sowie durch die Endlaugen. Die Angabe über die Chlor-

kaliummenge, welche bei Verarbeitung der Kalirohsalze und nach Gewinnung des I. Anschusses in den Mutterlaugen verblieben ist, war aus der Differenz bestimmt worden. Die analytische Untersuchung der Mutterlaugen ergab als ihren Chlorkaliumgehalt 3,03 resp. 3,3 resp. 2,72 Proc. Bei Zugrundelegung des aus ihrem Volumen berechneten Gewichts der Mutterlaugen, sowie der eben erwähnten Analysenresultate ergiebt sich, dass von dem in den Kalisalzen enthalten gewesenen Chlorkalium in die Mutterlaugen gegangen sind 2,97 resp. 4,69 resp. 3,7 Proc. Nur das erste von diesen 3 Resultaten stimmt mit dem aus der Differenz gefundenen, vorher angegebenen überein, während bei dem Gehalte der Mutterlaugen von Stassfurter Salzen eine Abweichung von 0,56 Proc. und bei den Leopoldshaller Salzen eine solche von 0,4 Proc. Chlorkalium vorhanden ist. Dieser Mangel an genauer Uebereinstimmung mag theils in der leicht möglichen Ungenauigkeit bei der Cubicirung von einigen 40 Gefässen für jede Salzsorte, theils in der Verschiedenheit der Mutterlaugen nach Concentration und Temperatur seinen entschuldbaren Grund haben.

Aus dem mitgetheilten Fabrikationsergebnisse geht Folgendes hervor: Die verarbeiteten Neu-Stassfurter Kalisalze lieferten die grösste Menge Klärschlamm, die geringste Menge Kieserit. Das Schlammquantum der Stassfurter und Leopoldshaller Kalisalze differirte nicht erheblich, wol aber gaben letztere erheblich mehr Kieserit als erstere. Die Rückstandsmenge der Stassfurter Salze trat gegen die der beiden anderen Salzsorten um 3,5 resp. 3,2 Proc. hervor. Die Chlorkaliumausbeute war der Quantität nach aus den Neu-Stassfurter Kalisalzen um rund 2 Proc. grösser als aus den Salzen von den beiden anderen Werken, der Qualität nach stimmte die Ausbeute aus den Neu-Stassfurter und Stassfurter Kalisalzen überein, während die aus den Leopoldshallern um rund 1,66 Proc. Chlorkalium grösser war. Eine erhebliche Differenz zeigte sich bei dem Chlorkaliumgehalte der Mutterlaugen. Zu ähnlichen Abweichungen, wie sie die Differenzrechnung ergeben, führte auch die Berechnung aus dem Gewichte. Der Verlust an Chlorkalium durch die Rückstände war trotz ihres geringeren Quantums bei den Leopoldshaller Salzen doch am grössten, ein Umstand, welcher sich durch ihre Reichhaltigkeit an eingelagerten Kieseritschnüren, sowie besonders an sogenannten bunten Salzen wol hinreichend erklärt. Das reichliche Vorhandensein der letzteren war schon vor Verarbeitung der Leopoldshaller Kalisalze auffallend. Es bestätigte sich die alte Erfahrung, dass die bunten Salze wegen ihrer abweichenden Beschaffenheit sich schwer zu Chlorkalium verarbeiten und dabei zu grösseren Chlorkaliumverlusten Anlass geben. Durch die Klärschlämme entstanden die grössten Chlorkaliumverluste an den Neu-Stassfurter und demnächst an den Stassfurter Kalisalzen, während die Leopoldshaller Kalisalze ein günstigeres Resultat ergaben. Das Quantum, besonders aber die Consistenz des Schlammes von Neu-Stassfurter Kalisalzen, gaben jedenfalls dazu die Veranlassung. Derselbe war weich, schied

sich langsamer aus den Laugen ab, erhärtete auch in fast der doppelten Zeit erst in gleichem Maasse, als es bei den Schlämmen aus Leopoldshaller Salzen zu geschehen pflegt. Gleichwol hat dieses Verhalten der Schlämme von Neu-Stassfurter Kalisalzen Schwierigkeiten bei ihrer Verarbeitung nicht hervorgerufen. Zur möglichsten Verhütung von Chlorkaliumverlusten ist jedenfalls recht vollständige Absonderung der Schlämme von den Laugen erforderlich und zu dem Zwecke ein etwas grösserer Zeitaufwand als bei der Verarbeitung anderer Kalisalze. Die Untersuchung der Schlämme nach allen ihren Bestandtheilen und die Umrechnung der Resultate auf gleichen Wassergehalt hat zu dem Ergebnisse geführt, dass die

Neu-Stassfurter Kalisalze	Stassfurter Kalisalze	Leopoldshaller Kalisalze	
15,2 Proc.	16,7 Proc.	15,5 Proc.	Chlorkalium,
13,3 „	9,7 „	8,63 „	Chlormagnesium,
42,7 „	46,7 „	50,90 „	Chlornatrium,
9,2 „	10,4 „	8,62 „	schwefelsaure Magnesia,
6,4 „	4,7 „	5,10 „	schwefelsauren Kalk,
6,7 „	5,3 „	4,72 „	in Wasser Unlösliches,
6,5 „	6,5 „	6,53 „	Wasser enthalten.

Auffallend differirt hiernach in den Schlämmen der Gehalt an Chlornatrium und Chlormagnesium. Wo das erstere am meisten, ist das letztere am wenigsten vertreten. Nächstdem differirt am meisten der Gehalt an in Wasser unlöslichen Substanzen, deren Bestandtheile nicht weiter untersucht worden sind, weil es kaum möglich erschien, dass diese einen nennenswerthen Einfluss auf die Consistenz des Schlammes auszuüben vermögen. Auch die übrigen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der 3 Schlammsorten gestatten einen Schluss nicht über die Ursache für die abweichende Consistenz der nassen Schlämme besonders aus den Neu-Stassfurter Kalisalzen, für die es besonders von Interesse gewesen wäre, hierüber Aufschluss zu erhalten.

Die *Gesammtausbeute an Chlorkalium* steht nach den aufgeführten Ergebnissen nicht in gleichem Verhältnisse zum Chlorkaliumgehalte der verarbeiteten Kalisalze, sondern wächst mit dem höheren Gehalte der letzteren. Sie betrug

von Neu-Stassfurter Salzen	. .	13,19 Proc.
„ Stassfurter „	. .	14,3 „
„ Leopoldshaller „	. .	15,237 „

Sie hätte aber im Verhältnisse des Gehaltes der Kalirohsalze an Chlorkalium nur betragen dürfen: 13,19 Proc. resp. 14,147 Proc. resp. 14,83 Proc. Betreffs der Verluste an Chlorkalium ist natürlich der umgekehrte Fall vorhanden; sie vermindern sich um ein Geringes mit dem höheren Gehalte der Kalisalze an Chlorkalium. Sie betrugen nämlich:

von Neu-Stassfurter Kalisalzen	.	2,11 Proc.
„ Stassfurter „	.	2,10 „
„ Leopoldshaller „	.	1,96 „

während sie nach dem Verhältnisse des Gehaltes der Kalirohsalze an Chlorkalium hätten betragen müssen 2,11 resp. 2,26 resp. 2,37 Proc. Zwischen dem Chlorkaliumgehalte der verschiedenen Kalirohsalze sind folgende Differenzen vorhanden:

Neu-Stassfurt und Stassfurt . . .	1,1 Proc.
Stassfurt und Leopoldshall . . .	0,8 „
Neu-Stassfurt und Leopoldshall .	1,9 „

Dagegen differirt die Ausbeute (Gehalt des I. Anschusses + dem der Mutterlaugen) an Chlorkalium:

bei den Neu-Stassfurter und Stassfurter Salzen	um	1,11 Proc.
„ „ Stassfurter und Leopoldshaller „	„	0,937 „
„ „ Neu-Stassfurter und Leopoldshaller „	„	2,047 „

Die Mehrausbeute differirt also gegen den Mehrgehalt der Kalisalze an Chlorkalium um 0,01 resp. 0,137 resp. 0,147 Proc. Diese Differenz erscheint um so unbedeutender, da die Leopoldshaller Kalisalze nicht immer den hohen Gehalt von 17,2 Proc. haben und erfahrungsmässig auch ihr Schlammgehalt variirt. Der kleine Unterschied kann daher leicht auch noch vollständig verschwinden. Jedenfalls finden bei den Stassfurter Kalisalzen ähnliche Verhältnisse statt. Dies lässt sich um so mehr erwarten, da sie bei ihrer Verarbeitung in den meisten Stücken sich ähnlicher den Leopoldshaller als den Neu-Stassfurter Kalisalzen gezeigt haben. Wenn durch die mitgetheilten Thatsachen und die an dieselben angeknüpften Betrachtungen wol ein Bild über die Verschiedenheit der 3 Kalisalzsorten bei ihrer fabrikmässigen Verarbeitung zu Chlorkalium gewonnen ist, so erscheint daraus ein Schluss über die zweite gestellte Frage, betreffend den Werth der Kalirohsalze aus den 3 Salzwerken wegen der geringen Verschiedenheit ihrer Ausbeute um so weniger zulässig, als 1) die einmalige Verarbeitung nur kleiner Mengen in kaum 24-stündiger Frist nicht maassgebend genug dazu erscheint, 2) die fabrikatorische Verarbeitung der Salze nicht so gleichmässig ausführbar ist, dass nicht unbemerkt Abweichungen bei der Behandlung der einzelnen Salzsorten vorgekommen sein könnten, welche die constatirten Unterschiede zu vergrössern oder zu vermindern im Stande wären, 3) die Mutterlaugen mit ihrem von einander abweichenden Chlorkaliumgehalte einer weitern Verarbeitung nicht unterzogen werden konnten. — B. Bernhardi[1]) (in Stassfurt) schrieb einen Bericht über die Stassfurter Industrie (neue Abdampfemethoden, Darstellung von Kaliumsulfat aus Chlorkalium, verbessertes Verfahren der Fabrikation von Brom u. s. w.). —

R. Grüneberg[2]) (in Alt-Damm bei Stettin) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 4933 vom 19. April 1878) auf ein Verfahren zur Dar-

1) B. Bernhardi, Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 41; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1012 p. 172.

2) R. Grüneberg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 859; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 157; Dingl. Journ. 233 p. 175.

stellung von Kaliumsulfat aus Chlorkalium und Magnesiumsulfat[1]). Während bisher bei der Aufeinanderwirkung von Chlorkalium und Magnesiumsulfat (Kieserit) mit Leichtigkeit etwa die Hälfte des entstandenen Kaliumsulfats gewonnen wurde, bot die Gewinnung des in Lösung gebliebenen Restes, zunächst als Schoenit (K_2SO_4, $MgSO_4$ + 6 H_2O), grosse Schwierigkeiten. Diese will Patentinhaber besiegt haben. Er operirt folgendermaassen: 1) Durch Einwirkung concentrirter Lösungen von Magnesiumsulfat auf Chlorkalium wird Schoenit gebildet. 2) Dieses Salz wird durch mehrere auf einander folgende Macerationen mit immer neuen Mengen (kalter) Chlorkaliumlösung in Kaliumsulfat umgewandelt. 3) Die dabei erhaltenen Mutterlaugen werden soweit eingedampft, bis beim Erkalten Carnallit auskrystallisirt. 4) Während der Verdampfung scheiden sich in der Siedehitze Chlorkalium und Kieserit aus. Diese Salze werden mit Lauge, die zum Maceriren des Schoenits gedient hat, gewaschen. Es ergiebt sich ein Salzgemenge von Schoenit und Chlorkalium. Von letzterem Salz bleibt auch noch in der Lauge gelöst. 5) Das Salzgemenge wird durch Behandlung mit Magnesiumsulfat wieder in Schoenit umgewandelt, während Chlormagnesium gelöst bleibt. — H. Grüneberg[2]) (in Köln) stellt den Schoenit nicht aus Chlorkalium (D. R. P. Nr. 5607 vom 19. Nov. 1878), sondern aus Carnallit dar, indem er dieses Salz in festem Zustande mit Magnesiumsulfat bezw. Kieserit mischt und unter geringer Befeuchtung mit Wasser oder kalium- oder magnesiumsalzhaltiger Lauge zermahlt. Wenn die Masse einen dünnen Brei bildet, hat die Zersetzung begonnen. Nach deren Vollendung wird dasselbe in einen Filtrirapparat gebracht. Die abfiltrirte Chlormagnesiumlauge ist nahezu frei von Kaliumsalzen. Der zurückbleibende Schoenit wird mit wenig Wasser nachgewaschen. Dies Verfahren vermeidet die Lösung der Rohstoffe und damit die Entstehung vieler und dünner Laugen, deren Verarbeitung bisher die meisten Kosten verursachte. — F. Dupré und C. N. Hake[3]) (in Stassfurt) erhielten ein Patent auf ein Verfahren zur Entfernung des Chlormagnesiums aus dem Kainit (D. R. P. Nr. 6053 vom 9. Nov. 1879). Es besteht in dem Zusatze einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Magnesium zu dem Mahlgute des Kainits (K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$, 6 H_2O), wie es von den Bergwerken zu Düngezwecken geliefert zu werden pflegt. Es geht sofort Chlormagnesium und dann Chlornatrium in Lösung und zwar so vollständig, dass reiner Schoenit resultirt. Das Verfahren kann heiss oder kalt ausgeführt werden: a) Eine heisse, gesättigte Lösung von schwefel-

1) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 282; 1869 p. 241; 1878 p. 427 und 429.

2) R. Grüneberg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 859; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 158; Chem. Zeit. 1879 Nr. 16 p. 197; 19 p. 239.

3) F. Dupré und C. N. Hake, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1361; Dingl. Journ. 233 p. 492; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 192; Chem. Zeit. 1879 Nr. 24 p. 320.

saurem Magnesium, deren Gehalt von der Menge an $MgCl_2$ im Kainit abhängig gemacht werden muss, wird mit Kainit versetzt, der sich vollständig auflöst. Aus dieser Lauge krystallisirt beim langsamen Erkalten das Doppelsalz: $K_2SO_4 + MgSO_4 + 6 H_2O$ in schönen grossen Krystallen aus, die durch Abspritzen mit Wasser von adhärirender Lauge befreit werden. Die Ausbeute beträgt $^2/_3$ des Gehaltes an schwefelsaurem Kalium im angewendeten Kainit. Da durch das Auflösen des Chlormagnesiums in der Lauge von schwefelsaurem Magnesium ein Theil des gelösten Bittersalzes sich niederschlägt, so kann beim völligen Abkühlen der Lauge diese Ausscheidung von Bittersalz eine Verunreinigung ergeben, deren Eintreten durch Ablassen der Lauge in lauwarmem Zustande oder durch Verdünnung der heissen Lösung verhindert werden soll. b) Zu einer fein gemahlenen Menge Kainit wird kalte Lauge von schwefelsaurem Magnesium gefügt und die ganze Masse gerührt. Sehr bald sind Chlormagnesium und Chlornatrium ausgezogen, und es bleibt ein Rückstand, der auch hier bei nur $^1/_3$ Verlust des ursprünglichen Gehaltes an Kaliumsulfat im Kainit die Verbindung K_2SO_4, $MgSO_4$ als Krystallmehl enthält, gemischt mit mehr oder weniger Bittersalz je nach Concentration der angewendeten Lauge. Das nach a) oder b) erhaltene Produkt ist fertig zur Darstellung von Sulfat nach den bekannten Methoden; vorzugsweise eignet sich dazu das nach b) gewonnene, die Mutterlaugen können zum Zwecke der Gewinnung des Chlorkaliums und Bittersalzes weiter zu gute gemacht werden, oder sie dienen als Material für die Umsetzung zu Glaubersalz, das auf bekannte Weise in der Winterkälte direkt erzeugt werden kann. —

Ferber[1]) (in Leipzig) liess sich ein Verfahren zur Herstellung reiner schwefelsaurer Kalimagnesia mittelst Carnallit und Kieserit in concentrirten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur patentiren (D. R. P. Nr. 5068 vom 7. Juli 1878). Zu einer Bittersalzlauge von 1,198 spec. Gewicht und von Lufttemperatur wird so lange künstlicher Carnallit gesetzt, bis die darüber stehende klare Lauge ein spec. Gewicht von 1,270 zeigt. Die Zersetzung geschieht unter Umrühren in irgend einem Gefässe, welches zu diesem Zwecke mit einem leichten Rührwerke versehen ist. Nach geschehener Zersetzung lässt man die Krystalle von schwefelsaurer Kalimagnesia sich absetzen und trocknet dieselben durch Centrifugiren. — Precht[2]) hat die Gase, welche aus einer durch den Wassergehalt der Luft aus dem Carnallit gebildeten Chlormagnesiumlauge im Kalisalzbergwerke Neu-Stassfurt ausströmten, untersucht und folgende Zahlen erhalten:

---

1) Ferber, Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 158; Dingl. Journ. 233 p. 352; Chem. Zeit. 1879 Nr. 21 p. 271.

2) Precht, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 557; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 20 p. 168; Dingl. Journ. 232 p. 380; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 209; Chem. Zeit. 1879 Nr. 22 p. 285; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1029 p. 76.

Wasserstoff	93,053 Volumproc.
Methylwasserstoff	0,778 „
Stickstoff	5,804 „
Kohlensäure	0,180 „
Sauerstoff	0,185 „
Kohlenoxyd	Spur
	100,000 Volumproc.

Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff konnten in dem Gase nicht nachgewiesen werden. Verf. bestimmte auch die Zusammensetzung eines Gases, welches beim Auflösen von Abraumsalz mittelst Dampf gesammelt war. Er fand 25,7 Volumproc. Kohlensäure, 2,5 Volumproc. Kohlenwasserstoff und 3,8 Volumproc. Wasserstoff. Das Gas hatte einen widerlich unangenehmen Geruch und seine Quantität betrug kaum 0,1 Volumproc. vom Abraumsalze. Ueber den Ursprung des Wasserstoffs in diesen Gasen stellt Verf. folgende Hypothese auf: Die Thatsache, dass nur in dem Carnallit sich Eisenoxyd findet, während die in demselben eingeschlossenen Kieserit- und Steinsalzschichten eisenfrei sind, spricht dafür, dass das Eisen bei der Bildung der Kalisalzlager in einer Verbindung mit dem Kalium vorhanden war, denn eine Ablagerung als Eisenoxyd würde in allen Schichten gleichmässig erfolgt sein. Die einzige im Carnallit bildungsfähige Verbindung ist $2\,KCl, FeCl_2, 2\,H_2O$ (Eisenchlorür-Chlorkalium). Verf. nimmt weiter an, dass das Eisenchlorür sich im Laufe der Zeit oxydirt habe. Diese Oxydation bei Luftabschluss konnte nur nach folgender Gleichung vor sich gehen: $6\,FeCl_2 + 3\,H_2O = 2\,Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3 + 6\,H$. Es sei hier übrigens noch erwähnt, dass das Auftreten brennbarer Gase in den Kalisalzbergwerken in Stassfurt eine häufig beobachtete Erscheinung ist.

H. Kelb[1]) construirte einen Tonnen-Lauge-Apparat, der auf der Saline zu Kossow in Anwendung ist und sich bewährt hat. — Versuche, um an Brennmaterial beim Abdampfen zu sparen, sind von F. Köppen[2]) (in Firma N. F. Loefass) gemacht worden und haben festere Gestalt insofern gewonnen, als das auf Antrag patentirte Verfahren in Betrieb genommen worden ist. Der Patentinhaber benutzt die abgehenden Heizgase seiner Feuerungsanlagen, um denselben in einem Thurme von etwa 13 Meter Höhe die zu verdampfenden Laugen an Ketten entgegen zu führen und hierdurch die Laugen zu verdichten. Dass diese Einrichtung — welche den Carbonisirungsapparaten der Soda-, Potasche- und Cellulosefabriken nachgebildet sein dürfte — Werth für die Stassfurter Kaliindustrie (nach einem Berichte von B. Bernhardi) hat, scheint wol festzustehen, doch dürften die vom Erfinder daran geknüpften Hoffnungen, die zur Verdampfung der Laugen nöthigen Kohlen ganz zu sparen, zu weitgehende sein. Ganz abgesehen

1) H. Kelb, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1879 p. 33; Dingl. Journ. 232 p. 520.

2) F. Köppen, Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 45; Chem. Zeit. 1879 Nr. 6 p. 58; Dingl. Journ. 232 p. 422.

davon, dass bei rationellen, im Verhältniss zu den übrigen Einrichtungen der Fabriken stehenden Dampfkesselanlagen, die abziehenden Feuergase viel zu wenig Wärme besitzen, um die grossen Mengen von Laugen auf die gewünschte Concentration bringen zu können, werden zwei Umstände die Erfolge beeinträchtigen; es wird schwierig — wenn auch nicht undurchführbar — sein, den Laugezufluss so zu regeln, dass die unten ankommende Lauge den gewünschten Grad zeigt, und dann werden die an den Ketten sich ausscheidenden Salze (sogenannte Bühnensalze) den continuirlichen Betrieb beeinträchtigen. —

Tommasi[1]) macht bemerkenswerthe Mittheilungen über die Reduktion des Kaliumchlorates. Als er zunächst die Einwirkung von metallischem Zink auf eine verdünnte schwachschwefelsaure Lösung von Kaliumchlorat prüfte, fand er, dass dasselbe schnell zu Chlorkalium reducirt wurde. Es soll nun diese Reduktion nicht, wie man gewöhnlich annimmt, auf die Wirkung des im Entstehungszustand vorhandenen Wasserstoffs zurückkommen, sondern lediglich in der Wirkung des gewöhnlichen Wasserstoffs zu suchen sein, oder was noch wahrscheinlicher ist, in der unmittelbaren Wirkung des metallischen Zinks auf den Sauerstoff des Chlorates und zwar soll diese Reaktion ermöglicht werden durch die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink frei werdende Wärme; denn wird eine neutrale oder auch saure Lösung von Kaliumchlorat mit Natriumamalgam behandelt, so tritt keine Reduktion ein, obwohl der frei werdende Wasserstoff hier im Entstehungszustand sich befindet. Es sei eben die bei diesem Process frei werdende Wärmemenge nicht genügend, um die Verbindung zwischen dem frei gewordenen Wasserstoff und dem Quecksilber mit dem Sauerstoff des Chlorates zu ermöglichen. Die Versuche, die der Verf. anstellte, haben ferner gezeigt, dass der durch die Elektrolyse von Wasser entstehende Wasserstoff zur Reduktion des Chlorates nicht befähigt ist, dass dagegen eine solche Reduktion herbeigeführt wird durch die Metalle Zink, Kupfer und Blei, insbesondere dann, wenn man ihnen eine gewisse Quantität von Wärme zuführt durch Präcipitation eines Metalles durch ein anderes, und so beispielsweise dem Gemisch von Kaliumchlorat, Zink und verdünnter Schwefelsäure Kupferacetat zufügt, wobei nach der Favre'schen Wärmegleichung 104 Cu + Zn = 104 Zn + Cu + 54692 cal. Favre beim Uebergang des ausgefällten Kupfers aus dem Entstehungszustand in den gewöhnlichen Zustand ganz erhebliche Wärmemengen frei werden. —

Kochsalz und Salinenwesen.

H. Crompton Ashlin und R. P. Asbridge[2]) (in Liverpool) liessen sich Apparate zur Fabrikation von Kochsalz patentiren (E.P.

1) Tommasi, Les Mondes 1879 p. 275; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 175.
2) H. Crompton Ashlin und R. P. Asbridge, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1493; Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 284.

Nr. 2726 vom 8. Juli 1878). Es ist eine neue Construktion von Abdampfpfannen beschrieben. Dieselben sind stark nach unten gebogen. Zwischen je zwei an einander stossende Pfannen ist der Feuerrost angebracht, welcher höher liegt als der Boden der Pfannen. Zwischen zwei Paaren dieser Pfannen befindet sich noch eine oder mehrere von derselben Construktion. Die Feuergase umspülen zunächst die Pfannen, welche die Roste zwischen sich haben, und ziehen alsdann an die Seiten der letzterwähnten tiefen Pfannen, welche entfernter von den Rosten sind. In jenen wird feines Salz, in diesen Grobsalz erzeugt. Das zu Boden fallende Salz kommt ausserhalb des Bereichs der Feuerung und die Bildung von Pfannenstein wird vermieden oder verringert. Das Salz wird wie gewöhnlich ausgesoggt. Ein anderer Theil der Patentschrift bezieht sich auf einen Zerkleinerungsapparat für die Salzklumpen in Verbindung mit einem vibrirenden Distributor und vibrirenden Sieben. Die mechanischen Verbesserungen sind unerheblicher Natur. — Mège Mouriès[1]) meint, dass die Bereitung des Speisesalzes, was seine ernährenden und hygienischen Eigenschaften betrifft, am besten aus dem Meerwasser erfolge. Man soll aus dem Meerwasser die zerfliesslichen Chloride entfernen und dann das Wasser im Vacuum eindampfen, damit alles Organische in dem Salze bleibe. — Bekanntlich wird in vielen Gegenden, namentlich in Nordwestdeutschland, der Fehler begangen, dass nicht genügend reines Salz zum Salzen der Butter verwendet wird, so dass sonst feine Butter an Werth verliert. Nach P. Petersen[2]) hat nun das Buttersalz der Saline Lüneburg und der Salinen der Aktiengesellschaft G. Egestorff's Salzwerke in Hannover folgende Zusammensetzung:

	Lüneburg	Hannover
Chlornatrium	96,63	96,79
Schwefelsaures Calcium	1,11	0,64
Chlormagnesium	0,38	0,48
Schwefelsaures Natrium	0,16	0,33
Wasser	1,72	1,76
	100,00	100,00

Beide sind demnach als rein zu empfehlen. —

Ueber die Salzlager bei Aschersleben (Provinz Sachsen) liegen weitere Mittheilungen in halurgischer und technologischer Beziehung vor[4]), auf die wir einfach verweisen. —

Aug. Behne[5]) (in Harburg) liess sich ein Patent (D. R. P. Nr. 60[illegible] vom 3. Dec. 1878) ertheilen auf eine Siedepfanne in Combinati[illegible]

1) Mège-Mouriès, Compt. rend. LXXXIX p. 171; Monit. scient 1879 Nr. 447 p. 296.
2) P. Petersen, Milchzeitung 1878 p. 613; Dingl. Journ. 230 p. 513
3) Jahresbericht 1878 p. 437.
4) Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 15 p. 126; Chem. Zeit. 1879 Nr p. 70; 8 p. 82.
5) Aug. Behne, Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 234; Chem. Zeit. 18 Nr. 26 p. 352; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1221.

mit Trocken- und mechanischen Austragevorrichtungen bei der Salzbereitung. Die Soole, die in zwei Störpfannen zur Soggung vorbereitet wird, gelangt aus diesen abwechselnd in die Siedepfanne. Hängearme, die sich mit angemessener Geschwindigkeit bewegen, krücken das Salz aus und schaffen es auf die Ableckbühnen, welche Verlängerungen der Siedepfannenwände sind. Neu ausgekrücktes Salz drängt das hier lagernde allmälig in die Trockenmulden, welche mit den abziehenden Gasen der Siedepfanne geheizt werden, und in welchen das Salz mechanisch weiter geschafft wird. — Schröcker[1] (in Artern) liess sich eine trichterförmige Siedepfanne mit seitlicher Befeuerung der vertikalen Wände derselben, Einführung der Speisesoole durch ein peripherisches durchlöchertes Rohr und mechanischer Ausförderung des gewonnenen Gutes patentiren (D. R. P. Nr. 5647 vom 12. Nov. 1878). Die mancherlei Uebelstände, welche das Abdampfen von Soole in grossen flachen Pfannen mit Unterfeuerung mit sich führt, sind durch die neue Siedepfanne in einfacher und geschickter Weise beseitigt. Der obere Theil der Pfanne hat vertikale Wände aus Eisenblech oder einem ähnlichen gut wärmeleitenden, genügend stabilem Material. Daran schliesst sich ein unterer trichterförmiger Theil aus Gusseisen. Die Feuerzüge umgeben nur die vertikalen Wände der Siedepfanne. Bei dieser Anordnung lagert sich an denselben nur Gyps ab, während das Salz sich in den untern Theil der Pfanne abscheidet. Ein abhebbarer Deckel dient als Brodenfang. An den unteren trichterförmigen Theil der Pfanne schliesst sich ein Abfallrohr, welches das auskrystallisirte Salz nach irgend einer mechanischen Ausladevorrichtung, z. B. ein in einem seitlichen schräg nach oben gerichteten Kanal befindlichen Paternosterwerk, Schöpfrad u. s. w. führt. Das Zuleitungsrohr für die Speisesoole verläuft in geringer Höhe über dem gewöhnlichen Soolespiegel peripherisch und ist mit Löchern derart versehen, dass die mit angemessenem Druck eintretende Soole den Pfannenbord fortwährend besprüht. Dadurch wird die Bildung von Bordsalz vermieden. Zur Beobachtung des Soolestandes ist an der Pfanne selbst oder einem anderen passenden Ort ein Soole-Standzeiger angebracht. An dem Abfallrohr befindet sich eine Ablassvorrichtung, um die Mutterlauge rasch und öfter aus dem Apparat entfernen zu können und dadurch die Schönheit und Güte des fallenden Salzes zu vermehren. —

Salzproduktion und Salzverbrauch im deutschen Zollgebiete pro 1878/79. Im Etatsjahr 1878/79 wurde im Umfang des deutschen Zollgebiets Salz aller Art im Gesammtgewicht von 12,141,142 Ctr. in 78 einzelnen Etablissements gewonnen. Der Absatz der deutschen Salzwerke und Salinen betrug während dieses Zeitraums 12,423,442 Ctr. im deutschen Zollgebiete, und zwar Krystallsalz 1,150,520, anderes Steinsalz 2,665,427, Siedesalz 8,433,167, Viehsalzleckstein 23,464, Pfannensteine 62,864, andere Salzabfälle 86,266, Soole 1725, Mutterlauge 9 Ctr. Diesem Absatz deutscher Salze nach dem Auslande und den Zollausschüssen steht eine Einfuhr von Salz von

1) Schröcker, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1221; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 234.

840,786 Ctr. gegenüber. Der Salzverbrauch im deutschen Zollgebiete belief sich auf 10,928,714 Ctr. Der Absatz einheimischen Salzes belief sich auf 10,087,928, die Einfuhr fremden Salzes auf 840,786 Ctr., wovon also 92 Proc. im Inland erzeugt, 8 Proc. vom Auslande zugeführt wurden. Die Salzverwendung ergiebt folgende Zahlen. 1) Zu Speisezwecken 6,716,578 Ctr. 2) Zur Viehfütterung 1,815,251 Ctr. 3) Zur Düngung 59,227 Ctr. 4) In Soda- und Glaubersalzfabriken 1,783,816 Ctr. 5) In chemischen Fabriken und Färbereien 208,660 Ctr. 6) Zur Seifen- und Kerzenfabrikation 104,872 Ctr. 7) In der Lederindustrie 103,381 Ctr. 8) In der Metallwaarenindustrie 64,254 Ctr. 9) In der Glas- und Thonwaarenindustrie 50,616 Ctr. 10) Sonstige Verwendungen in der Technik 22,059 Ctr. —

Literatur.

1) C. O. Cech, Die Kochsalzgewinnung in den russischen Steppenseen. Wien 1879.

Salpeter.

Dr. Georg Langbein (in San Juan in Peru)[1]) lieferte der Redaktion des Jahresberichtes (im November 1878) fernere Berichte über den südamerikanischen Salpeter[2]).

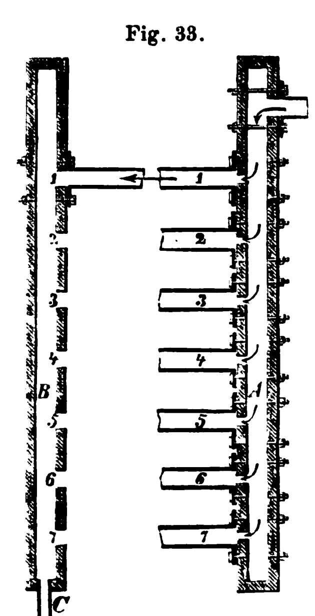
α) Entstehung des Perusalpeters. L'Olivier[3]) erklärt die Bildung der südamerikanischen Salpeterlager durch Verdampfen von Seen, ohne anzuführen, wie er sich die Bildung des salpetersauren Natrons in denselben denkt. Verf. glaubt auf Grund langjährigen Studiums der Lager sich nur für die von Nöllner[4]) aufgestellte Hypothese der Bildungsweise aus Seetangen aussprechen zu können. Die stetige Hebung der Westküste sowie andere sichere Spuren weisen darauf hin, dass das jetzt die Rohmaterial- (Caliche-) Lager führende Hochplateau einst Meeresboden war. Bei der Hebung des Landes und dem dadurch erfolgten Abfluss des Seewassers mussten die Seetange in den Thaleinsenkungen und an deren hügeligen Einfassungen zurückbleiben zugleich mit dem Seewasser, welches, durch den von Süden nach Norden in der Mitte des Hochplateau laufenden Hügelkamm verhindert, nicht mit abfliessen konnte. Der Stickstoff der Seetange wurde bei der Verwesung derselben, durch die Bildung von Ammoniak hindurchgehend, unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes zu Salpetersäure oxydirt, welche in den durch die spontane Verdampfung der Meerwasserseen entstandenen Salzlaugen reichliches Material zur Bindung fand. Spätere Wasserzuflüsse von der Cordillere mögen die ursprüngliche Bildungsform in die tiefer liegenden Ebenen übergeführt haben, es mögen verschiedene Lösungs- und Verdampfungsprocesse

1) Originalmittheilung (abgedruckt in Dingl. Journ. 232 p. 453).
2) Vergl. die früheren Arbeiten G. Langbein's über den Perusalpeter, Jahresbericht 1871 p. 290; 1872 p. 300.
3) Jahresbericht 1876 p. 467.
4) Jahresbericht 1868 p. 290.

stattgefunden haben, wofür die verhältnissmässig gleichere Mächtigkeit der Schichten des Caliche in diesen Theilen spricht, während in den höheren Lagen und an den Abhängen die Lagerungsverhältnisse des Caliche ungemein wechseln. Während das aus den tiefer liegenden Ebenen stammende Rohmaterial in Folge der wiederholten Einwirkung des Wassers porös und weich ist, erscheint dasjenige der höher gelegenen hart und dicht; sein Gehalt an salpetersaurem Natron ist gewöhnlich bedeutend grösser, und es findet sich in demselben der grösste Gehalt an Jodverbindungen wie Kalisalzen. Dieses Zusammentreffen des Vorkommens von Kali neben Jod spricht nach des Verf.'s Ansicht am besten für die Entstehung des Salpeters aus den jod- und kalihaltigen Seetangen. Man hat wiederholt versucht, die Bildung des Salpeters aus grossen Guanolagern, veranlasst durch gelegentliche Auffindungen kleiner, in das Rohmaterial eingebetteter, stark nach Ammoniak riechender Guanonester, herzuleiten. Verf. hält diesen Guano lediglich für verweste Seetange, die durch irgend welche ungünstige Verhältnisse der weiteren Zersetzung durch atmosphärische Einflüsse entzogen wurden; diese Annahme stützt sich darauf, dass es ihm gelang, in einigen wenigen solchen Guanoklumpen ziemlich wohl erhaltene Reste Seetang zu finden. Es finden sich allerdings auch kleine Nester von Vögelguano, jedoch dann immer zwischen den Alluvionen, also einer späteren Bildung angehörend. Die Bildung der sogenannten „Salares“ mag vielleicht so vor sich gegangen sein, wie L'Olivier es annimmt; es lässt sich aber auch noch eine andere Erklärung geben, bei der man sich klar zu machen hat, dass zweierlei Arten Salares bestehen, die eine, deren Chlornatrium noch mit Salpeter verunreinigt ist, die andere, in deren Kochsalzablagerungen sich Salpeter quantitativ nicht mehr bestimmen lässt. Erstere finden sich meistens an den tiefsten Punkten der einzelnen Thalsenkungen; die aus den Seetangen gebildete Salpetersäure war nicht in genügender Menge vorhanden, um alles Salz des Sees umzusetzen; bei der allmäligen Verdampfung unter Ausscheidung von Salpeter und theilweise von Kochsalz verminderte sich die Flüssigkeit, deren letzte Reste, arm an salpetersaurem Natron und reich an Chlornatrium, sich an den tiefsten Stellen sammelten und dort zur Trockene verdampften. Dass sich derartige Salares auch manchmal an höher liegenden Stellen vorfinden, während tiefer liegende in nächster Nähe ein salpeterreiches Material bergen, ist insofern keine Widerlegung des Gesagten, als bei der bekannten vulkanischen Thätigkeit des Landes wohl anzunehmen ist, dass spätere Hebungen und Senkungen die ursprünglichen Niveauverhältnisse verändert haben werden. Die andere Sorte Salares findet sich da, wo Ablagerungen von Seetangen nicht gut stattfinden konnten, oder wo ein Abfallen des Bodens nach Westen dem Meere gestattete, die Tange wieder mit sich fortzuführen, während in den Kesseln Seewasser allein zurückblieb. Die Analyse dieser Salzrinde ergiebt ausser Chlornatrium nur noch die im Seewasser vorkommenden Salze.

β) Gewinnung des Salpeters. In der Salpeterindustrie der Provinz Tarapaca (Peru) sind seit dem letzten Berichte des Verf.'s[1]) wiederum einige technische Fortschritte zu verzeichnen. Man hat in den meisten Fabriken, wenigstens in denen, welche Eigenthum deutscher und englischer Firmen sind, die Siederei mit direktem Dampfe beinahe gänzlich verlassen, und es geschieht dieselbe durch Condensatoren entweder von Schlangenform oder in vertikal stehenden Systemen, welche durch 7 bis 10 horizontal liegende Röhren von 76 Millim. lichter Weite gebildet werden. Letztere kommen mit Vortheil da zur Verwendung, wo die Versiedung des salpeterhaltigen Rohmaterials in geschlossenen viereckigen Kesseln (von ungefähr 11 Meter Länge, 1,85 Meter Höhe und 1,85 Meter Breite) geschieht, in welche das Rohmaterial in durchlöcherten Wagen auf einem Schienengeleise eingeführt wird. Diese Karren verbleiben während der Versiedung in den Kochkesseln und enthalten nach Beendigung der Kochung die gröberen unlöslichen Rückstände des Rohmaterials. Der Boden dieser Karren wird durch zwei in Angeln laufende Thüren gebildet, durch deren Oeffnen die Rückstände in untergeschobene zweirädrige Wagen fallen, auf denen sie durch Maulthiere aus der Fabrik fortgeschafft werden. In der Skizze (Fig. 33) sind die Theile eines solchen Condensatorensystems dargestellt, von denen in jedem Kochbehälter sich zwei befinden, und zwar zwischen den seitlichen Wandungen und den Karren stehend oder in Gelenken aufgehängt. Während der Abflussständer *B* zur Aufnahme des in den horizontal liegenden Röhren 7 bis *1* condensirenden Wassers der Weite dieser Röhren entsprechende Löcher hat, ist der Ständer *A* nur mit 19 bis 25 Millim. weiten Löchern für den Dampfeintritt in die horizontalen Röhren versehen, derart, dass die Summe der Querschnitte dieser Löcher dem Querschnitte der Hauptdampfleitung entspricht. Dadurch wird ermöglicht, dass der Dampf in sämmtliche Röhren *gleichzeitig* eintritt, wodurch ein Undichtwerden der Verpackung oder Abreissen der Flanschen vermieden wird, von welchem Uebelstande man durch die ungleiche Expansion in Folge ungleichzeitiger Erwärmung der Röhren viel zu leiden hatte. Der Ausfluss *C* am Ständer *B* steht mit einer Dampfpumpe in Verbindung, die das condensirte Wasser absaugt und den Dampfkesseln direkt wieder zuführt. Dadurch können die Kessel besser

Fig. 33.



1) Jahresbericht 1871 p. 300.

conservirt und länger im Betriebe erhalten werden, als es der Fall sein würde, wenn dieselben nur allein mit dem schlechten Brunnenwasser, auf das die Siedereien sonst einzig angewiesen sind, gespeist würden. Zu diesem Behufe wird auch der durch das Sieden entwickelte Dampf den geschlossenen Kesseln durch weite Röhren entnommen, welche den Dampf in den Sammelbehältern der Mutterlauge condensiren und diese dadurch auf etwa 60° vorwärmen. Der durchschnittliche Dampfdruck, unter denen die Condensatoren arbeiten, beträgt 4 bis 5 Atmosph. Durch den Wegfall des direkten Dampfeintrittes würde die zur schnellen Concentration der Laugen nöthige Bewegung der Flüssigkeit fehlen, und hat man zur Erreichung dieses Zweckes statt direkten Dampf die Siemens'schen und Körting'schen Dampfstrahlgebläse eingeführt. Die Hauptleitung eines solchen verzweigt sich je nach der Construktion der Siedekessel in verschiedene kleinere Systeme; es treten z. B. 4 kleinere Gebläseröhren von 19 Millim. Düsendurchmesser unter jedem der oben genannten durchlöcherten Karren aus, von denen sechs, jeder mit etwa 80 Ctr. Rohmaterial beschickt, gleichzeitig in einen Siedekessel geschoben werden.

Um die Laugen durch den Eintritt kalter Luft nicht abzukühlen, wird die durch das Gebläse zugeführte Luft entweder in Röhrensystemen durch direkte Feuerung in einem besonders dazu angelegten Ofen oder im Fuchse der Schornsteine auf 120 bis 150° erhitzt. Da die Laugen durch den direkten Dampf nicht mehr wie früher verdünnt werden, ist es möglich geworden, dieselben mit der gleichen Menge Rohmaterial concentriter darzustellen, wodurch sich sowol die Ausbeute, als auch der Feingehalt des Salpeters bedeutend erhöhte. Letztere Thatsache begründet sich dadurch, dass gleiche Mengen heisser Lauge von verschiedener Concentration beinahe die gleichen Mengen Kochsalz gleichzeitig mit dem krystallisirenden Salpeter ausscheiden, wodurch der Procentsatz bei sehr concentrirten Laugen zu Gunsten des Feingehaltes beeinflusst wird. Durch Behandeln der heissen Rückstände von der Versiedung mit vorgewärmtem Brunnenwasser in demselben Kochkessel wird unter Wirkung des Gebläses noch eine brauchbare Lauge erhalten, die zur Vervollständigung der sich durch Verdampfung und sonstige Verluste verringernden Mutterlaugen dient. Eine gegenwärtig in Anlage befindliche Fabrik hat sich das Ziel gesetzt, das zerkleinerte Rohmaterial in Apparaten, ähnlich denen, welche Shanks zum Auslaugen der Rohsoda vorschlug, allmälig auszulaugen, wobei dann die erhaltenen Lösungen durch fraktionirte Verdampfung und Krystallisation beinahe gänzlich aufgearbeitet werden. Einen kleinen Rest der Laugen, welcher von der letzten Krystallisation stammt und durch die verschiedenen Verdampfungen einen hohen Gehalt an Jod ergiebt, würde man zweckmässig auch dieses verarbeiten.

Die *chilenischen* Salpeterlager, deren vor ungefähr 3 Jahren erfolgte Entdeckung und die über die grosse Mächtigkeit und Güte derselben ausgesprengten Gerüchte so grossen Enthusiasmus hervorriefen, werden

jetzt, nachdem sie etwas mehr untersucht worden sind, ihrem wahren Werthe nach gewürdigt. Es sind Lager von bedeutender Ausdehnung, aber die Mächtigkeit der den Rohsalpeter *(Caliche)* führenden Schicht ist ziemlich gering; sie beträgt durchschnittlich 30 bis 40 Centim. und da, wo sich die Mächtigkeit der Schicht erhöht, vermindert sich die Qualität des *Caliche*. In jeder Hinsicht stehen dieselben zweifellos weit unter der Bedeutung der peruanischen Lager. Dem officiellen Berichte des chilenischen Regierungsingenieurs Villanueva entnahm der Verf. folgende Angaben. Er fand salpetriges Rohmaterial oder *Caliche* mit wenigen Unterbrechungen von den südlichsten Abhängen, welche vom Süden das Cachiyuyalthal einschliessen, bis ein Geringes über den Breitengrad 24 hinauf. Die chemische Zusammensetzung des *Caliche* wechselt je nach der Oertlichkeit beträchtlich. Proben, welche südlich vom Cachiyuyalthale genommen wurden, ergaben im Maximum 27 Proc. salpetersaures Natron, andere nur 6 Proc., und der letztere Gehalt muss als der vorherrschende in jener Region, die sich südlich bis 25° 35' hinzieht, angesehen werden; da derselbe von vornherein die Aussicht auf eine vortheilhafte Bearbeitung ausschliesst, sind alle weiteren Untersuchungen dort eingestellt worden. Von den das Cachiyuyalthal nördlich begrenzenden Hügeln bis zu den ausgedehnten Pampas von Aguas Blancas wurde *Caliche* gefunden, und zwar verschwindet je mehr nach Norden desto mehr der stetige Begleiter des Rohmaterials, das Kochsalz, welches durch Natronsulfat, Magnesiasulfat, gemischt mit Feldspathsand, ersetzt ist. In der südlichen Region dieses Distriktes finden sich ausgedehnte Lager, welche, da das Rohmaterial vollkommen krystallisirt angetroffen wird, übertriebene Hoffnungen erweckten. Bei der Analyse erwiesen sich die Krystallrinden als eine Verbindung von salpetersaurem und schwefelsaurem Natron, denen Villanueva den Namen Nitroglauberit giebt. Ein ausgesuchtes reines Stück in der Nähe von Paposa dem Lager entnommen, ergab nach Analyse von Domeyko:

Natriumnitrat	60,41	Proc.
Natriumsulfat	33,41	„
Wasser	5,93	„

und würde ihm demnach die Formel $4 Na_2SO_4 + 12 NaNO_3 + 5 H_2O$ zukommen. Weiter nach Norden in der dem Hafen Blanco Encalada gegenüber liegenden höheren Region enthält der *Caliche* sehr wenig Chlornatrium, liegt aber auf einem Conglomerate auf, dessen Kochsalzgehalt sehr bedeutend ist. Als die besten und wichtigsten Lager müssen die zwischen Taltal und Paposa (1. Complex) bezeichnet werden. Die durchschnittliche Mächtigkeit der *Caliche*-Schicht beträgt 50 Centim. und sie ergiebt hauptsächlich ein dunkel gefärbtes Rohmaterial mit einem Durchschnittsgehalte von 32 Proc. Salpeter. Ein aus einem grösseren Posten gezogenes Muster, welches mit Natriumnitrat zusammenkrystallisirt war, ergab nach Villanueva:

Natriumnitrat	47,2 Proc.
Chlornatrium	7,4 „
Natriumsulfat und gebundenes Wasser . . .	26,7 „
Unlösliche Bestandtheile (viel $CaCO_3$) . . .	18,7 „

Nicht immer findet sich jedoch der Caliche von so hohem Gehalte; ein anderes Muster ergab:

Natriumnitrat	10,1 Proc.
Chlornatrium	8,7 „
Sulfat und gebundenes Wasser	28,2 „
Unlösliche Bestandtheile	53,0 „

Auf dem östlichen Ende dieses Streifens, 95 Kilom. vom Hafen von Taltal entfernt, finden sich Lager, deren Muster 42 bis 45 Proc. Salpetergehalt ergaben und in der Mitte des Complexes tritt Nitroglauberit in seiner grössten Reinheit auf; an einigen Stellen erreichen die prismatischen Fasern dieses Doppelsalzes die Länge von 80 Centim. Etwas weiter südlich zeigten die Analysen verschiedener Muster folgende Procentwerthe:

Natriumnitrat	21,5	21,1	23,3	26,8	32,3	29,4
Chlornatrium	0,7	25,3	2,8	2,6	Spur	Spur
Sulfat und Wasser . .	69,9	53,3	33,6	55,6	26,0	47,6
Unlösliche Bestandtheile	7,9	0,3	40,3	14,8	41,7	23,0
Natriumjodat	—	—	—	0,22	—	—

Der zweite Complex begreift die Lager von „Blanco Encalada“, deren Mächtigkeit sehr gering — von 6 bis 8 Centim. — ist, die ein Rohmaterial von 45 bis 60 Proc. Gehalt aufweisen. Die Lager von „*Aguas Blancas*“ (3. Complex) zwischen 24° 6′ und 24° 20′ ergeben auf kurze Abstände Caliche sehr verschiedenen Gehaltes. Die Mächtigkeit nimmt zu und erreicht 1 bis 1,5 Meter, dagegen verringert sich die Qualität durch eingesprengten Thenardit und grosse Mengen unlöslicher Bestandtheile. Verschiedene Muster aus dem Centrum, Nordwesten und Süden des Complexes ergaben:

Natriumnitrat	13,0	15,6	10,0	17,2	5,0	16,9
Chlornatrium	34,6	35,5	35,5	11,0	9,0	17,0
Sulfat und Wasser . .	48,2	21,7	22,5	20,7	74,0	56,6
Unlösliche Bestandtheile	3,7	27,2	31,4	51,1	9,0	9,5
Natriumjodat	0,43	—	0,58	—	—	—

Im westlichen Theile dieses Bezirkes zeigen die Muster wieder etwas höheren Gehalt, bis zu 28 Proc. Natriumnitrat. Verf. bemerkt hierzu, dass sich an einigen Stellen auch ein sehr reiner Caliche, allerdings in Schichten, deren Stärke eine Handbreite nicht überschreitet, vorfindet. Einige ausgesuchte Stücke solchen reinen Rohmaterials ergaben:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser bei 180° . . .	0,878	0,977	0,575	0,683	1,114
Natriumnitrat	95,037	54,553	94,732	92,302	63,224
Chlornatrium	0,169	38,427	0,719	0,932	0,660
Natriumsulfat	3,058	4,414	3,239	2,270	6,750
Natriumjodat	0,014	0,029	0,077	0,058	0,030
Unlösliche Bestandtheile .	0,212	0,836	0,670	3,741	28,210
	99,368	99,236	100,012	99,986	99,988

I. Caliche von Cachinal. II. Caliche, 2 Meilen südwestlich von Cachinal. III. und IV. Caliches, 3 Meilen nordwestlich von Cachinal. V. Caliche von Cachinal (Durchschnitt von 3 Mustern).

Des Verf.'s Bemühungen, das als Nitroglauberit bezeichnete Mineral, welches an der Luft nicht verwittern soll, zu erhalten, sind fruchtlos gewesen; ein ihm eingesendetes Muster, angeblich Nitroglauberit und als „Krystallrinde über dem Caliche lagernd“ bezeichnet, war bei Ankunft vollständig zu Pulver zerfallen. Die Analyse ergab:

Wasser	3,443
(Wasserfreies) schwefelsaures Natrium . .	74,917
Kohlensaures Calcium	1,802
Schwefelsaures Calcium	11,996
Chlornatrium	1,517
Schwefelsaures Magnesium	3,684
Salpetersaures Natrium	1,582
Kieselsäure und Thonerde	0,791
	99,722

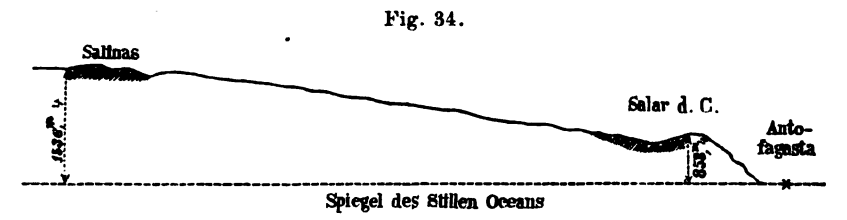
Zwischen den Caliche-Lagern finden sich auch ausgedehnte Ablagerungen von Gyps in kleinkörnigen Aggregaten, welche als „süsser Caliche“ *(Caliches dulces)* bezeichnet werden; sie enthalten:

Calciumsulfat	77,482
Calciumcarbonat	0,948
Chlornatrium	0,151
Wasser	20,488
Aufschliessungsrückstand .	0,754
Magnesiumnitrat	Spur
Natriumnitrat	Spur
	99,823

Eine grosse Analogie zeigen die chilenischen Salpeterlager ihrem Durchschnittsgehalte an Natriumnitrat, wie ihren Lagerungsverhältnissen nach mit den bolivianischen Feldern, die i. J. 1873 etwa 120 Kilom. südöstlich vom Hafen Antofagasta entdeckt wurden. Diese bolivianischen Lagerstätten mögen wol ursprünglich ein dem in Peru vorkommenden reichen Rohmaterial ähnliches geführt haben; dasselbe wurde jedoch augenscheinlich durch starke Regen oder durch Wasserzufluss von der Cordillere her theilweise ausgewaschen, wofür die unzähligen trichterförmigen Durchbrüche durch die den Caliche bedeckende Rinde, wie auch das deutlich erkennbare alte Flussbett sprechen, welches von den Pampas von „Salinas“ (120 Kilom. von der Küste entfernt) nach dem westlichen Ende des Hochplateau, bis auf 24 Kilom. Entfernung von der See, herabläuft. Da vor dem nach der Küste zu

abfallenden Gebirgskamme sich eine muldenartige Einsenkung befindet, so sammelten sich in derselben die salpeterhaltigen, von Salinas kommenden Wässer, verdampften hier allmälig und es entstanden auf diese Weise die Lager von „*Salar del Carmen*“ (Fig. 34); diese zeigen den Caliche auf Porphyr aufliegend, nur von einer wenige Centimeter

Fig. 34.



messenden Schicht losen Sandes bedeckt, der höchst wahrscheinlich durch die fast ausnahmslos sehr starken Süd-West-Winde aufgeweht wurde. Während früher nur eine kleinere Fabrik diese Lager aufarbeitete, werden jetzt auch die von Salinas ausgebeutet, und es geschieht die Verarbeitung des Rohmaterials im Hafen Antofagasta, wohin dasselbe mittelst Eisenbahn befördert wird. Die der Aktiengesellschaft „*Compania de Salitres y Ferrocarril*“ gehörige Fabrik zeigt eine Produktionsfähigkeit von jährlich 62,500 Tonnen (= 1,250,000 Ctr.) Salpeter. —

Die **Salpeterausfuhr aus Südamerika** im Jahre 1877 betrug:

aus	Iquique . .	2,831,469,87 Ctr.
„	Mollendo . .	309,009,37 „
„	Pisagua . .	1,161,058,40 „
„	Mejillones . .	278.819,17 „
		4,580,356,81 Ctr.

Warington[1]) hat seine Arbeiten über **Nitrification im Boden**[2]) fortgesetzt. Nachdem festgestellt ist, dass die Nitrification durch ein Ferment bewirkt wird, hat der Verf. den Einfluss des Lichtes, der Temperatur, der Zusammensetzung und Concentration der Bodenflüssigkeit zu bestimmen gesucht. In fast allen Fällen wurde durch das Licht die Nitrification verhindert, jedenfalls beschränkt. Der Schimmel, welcher sich in Lösungen von Tartraten entwickelt, ist unfähig, den Process zu veranlassen. Die Gegenwart von Calciumcarbonat scheint für die Entwickelung des Fermentes unerlässlich zu sein, und hieraus erklärt sich wol auch die Abwesenheit von Nitraten und Nitriten und weichen Moorwässern, und die Nützlichkeit einer Kalkdüngung auf sumpfigem Boden, der zwar reich an Stickstoff ist, denselben aber in einer nicht assimilirbaren Form enthält. Zahlreiche Versuche über den Einfluss der Temperatur haben gezeigt, dass 40° noch nicht die oberste und

1) Warington, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1017 p. 224; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1213; Industrie-Blätter 1879 Nr. 26 p. 235; Chem. Centralbl. 1879 p. 439.
2) Jahresbericht 1878 p. 443.

10° wahrscheinlich noch nicht die unterste Grenze ist, bei welcher die Nitrification erfolgt. Immer verlief nach der Aussaat des Fermentes eine gewisse Zeit, ohne dass die Wirkung desselben wahrnehmbar wurde. Diesen Zeitraum nennt der Verf. die Incubationsperiode. Dieselbe ist bei höherer Temperatur kürzer als bei niederer. Sie betrug für eine Lösung, welche 640 Milligrm. Salmiak im Liter enthielt bei 10° 78 Tage und bei 30° 19 Tage. Mit der steigenden Verdünnung der Lösung nimmt die Incubationsperiode ab; eine Lösung mit 80 Milligrm. im Liter brauchte bei 10° nur 31 Tage, und bei 30° nur 12 Tage. Die Gegenwart der Bakterien beschleunigt die Nitrification nicht. Verf. hat auch die Frage erörtert, weshalb in einigen Fällen nur Nitrate, in anderen nur Nitrite entstehen. Wenn das Ammoniak verschwunden ist, bevor die salpetrige Säure in Salpetersäure umgewandelt ist, so sind die in der Lösung vorhandenen Nitrite sehr beständig; wenn aber die Oxydation der letzteren bereits begonnen hat, ehe das ganze Ammoniak verbraucht war, so werden mit grosser Schnelligkeit Nitrate gebildet. In keinem Falle wird aber alles Ammoniak als Salpetersäure wieder gefunden. Versuche über den Einfluss der Sonnenwärme wurden in der Art ausgeführt, dass man die direkten Sonnenstrahlen durch eine Alaunlösung gehen liess, wobei sich zeigte, dass in diesem Falle die Nitrification rascher verlief, als unter der vollen Wirkung der Wärme. Die Arbeit schliesst mit Versuchen über die Umwandlung der Nitrite in Nitrate durch das Ferment. Diese erfolgt nur im Dunkeln, und ein Ferment, welches Ammoniumsalze in Nitrite umwandeln kann, ist deshalb noch nicht nothwendig befähigt, auch die Nitrite in Nitrate umzuwandeln. Der Process der Nitrification ist nicht gleichmässig; er beginnt langsam, nimmt dann an Schnelligkeit zu, erreicht ein Maximum, um schliesslich wieder abzunehmen. Das Höchste, was erreicht wurde, war ein Gehalt von 180 Th. Stickstoff in Millionen. —

H. Müller und C. Pauly[1]) (in Braunschweig) veröffentlichten eine Arbeit über die Darstellung von Kaliumnitrit. Verff. geben zunächst eine kurze Zusammenstellung der bisher bekannten Darstellungsweisen von Kaliumnitrit, zumeist aus Salpeter, wovon hauptsächlich die Stromeyer'sche[2]) — Schmelzen mit 2 Th. Blei, Auslaugen, Behandeln mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zur Zersetzung des gleichzeitig entstandenen Bleioxydkalis — und die Warington'sche Methode — Glühen des Salpeters mit Stärkemehl bis zum Wiederweisswerden der Masse — Eingang in die Praxis gefunden hätten. Beachtenswerth, wenn auch zunächst zu umständlich und

1) H. Müller und C. Pauly, Archiv d. Pharm. 1879 XI Nr. 3 p. 245; Dingl. Journ. 233 p. 87; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 160; Chem. Centralbl. 1879 p. 353.

2) Früher beschriebene Methoden der Darstellung von Kaliumnitrit sind die von Stromeyer (Jahresbericht 1856 p. 158), von Roberts und Dale (Jahresbericht 1859 p. 259), von Persoz (Jahresbericht 1864 p. 224), von Warington und Fresenius (Jahresbericht 1866 p. 232) und von Stahlschmidt (Jahresbericht 1866 p. 233 und 265).

kostspielig sei die Methode von Persoz, wonach Salpeter mit sehr fein vertheiltem, durch Erhitzen von krystallisirtem Kupferacetat erhaltenen Kupfer auf 220—250° erhitzt wird und unter Erglühen Nitrit liefert. Der wässerige Auszug enthält noch etwas unzersetzten Salpeter und ein wenig Aetzkali, das mit Salpetersäure in Salpeter übergeführt und als solcher mit dem übrigen zum grössten Theil durch Krystallisation entfernt wird. Auch das Stromeyer'sche Verfahren erheischt nach der Entfernung des Bleies die Neutralisation mit Salpetersäure. Die Verf. stellen das sehr fein vertheilte sog. molekulare Kupfer statt durch Erhitzen von Kupferacetat durch Fällung einer Kupfersulfatlösung mit Zinkstaub dar. Concentrirte Kupfervitriollösungen erhitzen sich bei Zusatz grösserer Mengen Zinkstaub, unter Abscheidung des Kupfers, bis zum Sieden. Das im Zinkstaub enthaltene Zinkoxyd fällt das Kupfer als Oxyd erst bei höherer Temperatur und nachdem kein metallisches Zink mehr vorhanden ist. Der Gehalt des verwendeten Zinkstaubes an metallischem Zink ist daher vortheilhaft vorher zu bestimmen. Man setzt den, wenn nöthig, durch Sieben von gröberen Theilen befreiten und mit Wasser zu einem dünnen Brei angeriebenen Zinkstaub in kleinen Portionen der mässig concentrirten Kupfervitriollösung unter Umschütteln und Mässigung der Temperatur durch Abkühlen zu. Erscheint die sich schnell klärende Flüssigkeit nicht mehr stark blau gefärbt, so setzt man den Zinkstaub in kleinen Portionen bis zum schliesslichen geringen Ueberschuss zu. Die vollständige Ausfällung erkennt man durch Tüpfelprobe mit Ferrocyankalium. Die kupferfreie, Zinkvitriol enthaltende Lösung kann auf diesen verarbeitet werden. Das gefällte Kupfer wird nach einmaliger Decantation mit luftfreiem Wasser mit verdünnter Salzsäure von überschüssigem Zink und Zinkoxyd befreit[1]) — und nachdem auf neuen Salzsäurezusatz keine Wasserstoffentwicklung mehr eintritt, mit ausgekochtem und unter Luftabschluss erkaltetem Wasser durch Decantation möglichst schnell ausgewaschen, da das fein vertheilte Kupfer sich im feuchten Zustande leicht oxydirt. Das ausgewaschene Kupfer überträgt man nach möglichst gutem Abtropfenlassen des Wassers in eine blanke eiserne Schale, in der sich eine hinreichende Menge Salpeter befindet (100 Th. auf 250 Th. Kupfervitriol) und bringt über freiem Feuer unter beständigem Umrühren zur Trockne. Das so dargestellte Kupfer zeigt jedoch nicht die Reaktionsfähigkeit des aus Kupferacetat nach Persoz erhaltenen, letzteres wirkt schon nach 220° unter Erglühen ein, während die Verff.

---

1) Nach der Meinung des Referenten in der „*Chem. Industrie*" über vorstehende Arbeit wäre es vielleicht vortheilhafter den hochprocentigen Zinkstaub vorher mit einer Lösung von (wiederzugewinnendem) Ammoniumcarbonat von den Oxyden zu befreien, wodurch die Fällung von Kupferoxyd ausgeschlossen bliebe. Stahlschmidt (Jahresbericht 1866 p. 233 und 265) verwendete auch direkt Zinkstaub, der durch verdünnte Säuren von der Hauptmenge der Oxyde befreit ist, zur Darstellung von salpetrigsaurem Kali, indem er denselben portionenweise mit einer $^1/_{10}$ Volumen Ammoniak versetzten, bei 30 bis 40° gesättigten Salpeterlösung unter Abkühlung zusetzt.

das Kupfer-Salpetergemisch in einen schwach glühenden eisernen Tiegel oder Grapen portionsweise eintragen müssen. Im heissen Tiegel schmilzt die Mischung; unter Aufschäumen vollzieht sich die Reaktion und die anfangs dünnflüssige Masse wird breiförmig; man trägt dann unter fortwährendem Umrühren, um weitere Zersetzung des Kaliumnitrits zu vermeiden, neue Mengen ein, nimmt dann die weiche Masse mit dem Spatel heraus und lässt sie auf einem reinen Stein oder Eisenblech erkalten. Der Tiegel kann sofort neu beschickt werden. Die erkaltete schwarze Masse wird mit Wasser ausgekocht; das Filtrat vom Kupferoxyd, mit Salpetersäure neutralisirt, liefert nach dem Abdampfen erst Kaliumnitrat und die davon getrennte Flüssigkeit beim Verdampfen reichliche Mengen von Kaliumnitrit, welches etwas Salpeter, sonst jedoch keine fremden Beimischungen enthält. —

Explosive Substanzen.

Jos. Maria Eder[1]) veröffentlicht die Ergebnisse einer (im Laboratorium des Prof. J. J. Pohl in Wien ausgeführten) Untersuchung über die Zusammensetzung des Pyroxylins (und die Formel der Cellulose). Trotzdem seit der Entdeckung des Pyroxylins durch Schönbein mehr als dreissig Jahre verstrichen sind, ist die Zusammensetzung der verschiedenen Pyroxylinsorten noch immer nicht sichergestellt worden, und man hat sich über die Formel derselben noch nicht geeinigt; die Mittel zur Analyse des Pyroxylins wurden seitdem wesentlich verbessert und namentlich die Stickstoffbestimmung kann gegenwärtig mit grösserer Bequemlichkeit und Leichtigkeit ausgeführt werden als früher. Wie sehr die Formeln des Pyroxylins differiren zeigt folgende Uebersicht:

Schönbein und R. Böttger	$C_9H_{12}N_4O_{13}$
Pelouze	$C_{24}H_{34}O_{17}(N_2O_5)_5$
E. Schmidt und Hecker	$C_{24}H_{32}O_{21}(NO_2)_{10}$
Peligot	$C_{12}H_{18}O_{12}(NO_2)_6$
v. Kerkhoff und Reuter	$C_{24}H_{28}O_{19}(NO_2)_{12}$
Porret und Teschenmacher	$C_{12}H_{16}O_{10}(NO_2)_4$
Gladestone; Pelouze und Maurey; Champion und Pellet	$C_{12}H_{16}O_{10}(NO_2)_5$
Walter Crum, Gerhardt, Schrötter, Schneider, Redtenbacher, Abel	$C_{12}H_{14}O_{10}(NO_2)_6$
Hadow	$C_{16}H_{21}O_{15}(NO_2)_9$ $C_{16}H_{22}O_{15}(NO_2)_8$ $C_{16}H_{23}O_{15}(NO_2)_7$
Fehling	$C_{12}H_{20}O_{14}(N_2O_5)_2$
Ransome	$C_{12}H_{16}O_{10}(N_2O_5)_2$
Béchamp	$C_{12}H_{17}O_{10}(NO_2)_3$ $C_{12}H_{16}O_{10}(NO_2)_4$ $C_{12}H_{15}O_{10}(NO_2)_5$

1) Jos. Maria Eder, Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften 1879 Bd. LXXIX März-Heft.

Wolfram . . . . $\begin{cases} C_{12}H_{18}O_{10}(NO_2)_2 \\ C_{12}H_{17}O_{10}(NO_2)_3 \\ C_{12}H_{16}O_{10}(NO_2)_4 \\ C_{12}H_{15}O_{10}(NO_2)_5 \end{cases}$ [1])

Einige der obigen Formeln sind total unwahrscheinlich: So die Formeln Fehling's und Ransome's, welche die Bildung eines zweiten kohlenstoffhaltigen Produktes bei der Pyroxylindarstellung voraussetzen, die bekanntlich nicht vor sich geht. Auch die Analysen Domonte und Ménard's sind ungenau, denn wenn sie auch nachweisen, dass die in Aether-Alkohol unlösliche Schiessbaumwolle einen höheren Stickstoffgehalt hat, als die in diesem Lösungsmittel unlösliche, so kommen sie doch zu keiner brauchbaren Formel; ihre Analyse ergiebt mit sinkendem Stickstoffgehalte auch eine Abnahme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, während diese in Wirklichkeit zunehmen. Sogar über die Formel des stickstoffreichsten Pyroxylins sind die Ansichten getheilt. Es ist also nicht nur die Constitution, sondern auch die empirische Zusammensetzung des Pyroxylins zweifelhaft. Sowol die Schwierigkeit der Elementaranalyse als besonders die Verschiedenheit der je nach der Concentration der Säuren sich ändernden Zusammensetzung der Pyroxyline giebt hierzu Veranlassung. Es muss festgehalten werden, dass alle diese verschiedenen Produkte sich durch *einfache Substitution* im Cellulose-Molekül (sei es nun durch die Nitrogruppe oder den Kern der Salpetersäure) ableiten und der Kern der Cellulose hierbei nicht geändert wird. Das Verdienst, das Pyroxylin zuerst als ein einfaches Salpetersäure-Derivat der Cellulose erkannt zu haben, gebührt W. Crum neben Cottereau und Pelouze. Im Jahre 1847 fanden schon Domonte und Ménard, dass die stickstoffärmeren Pyroxyline in Alkohol-Aether löslich sind. Genauere Angaben machte Hadow, welcher jedoch keine sicheren analytischen Daten vorlegte, sondern die aus dem Pyroxylin durch Digeriren mit Kaliumsulfhydrat regenerirte Cellulose wog. Nach diesem Forscher hat die Schiessbaumwolle die Formel des Cellulosehexanitatrates, während er der in Alkohol-Aether löslichen Collodionwolle eine Formel giebt, welche dem Cellulosepentanitrat entspricht. Von Werth sind die Arbeiten Béchamps, welcher beobachtete, dass dem in Alkohol-Aether gelösten Pyroxylin durch Ammoniak und Kalilauge, Salpetersäure entzogen wird und stickstoffärmere Pyroxyline entstehen, was ihn veranlasste, das Pyroxylin als *salpetersaure Nitrocellulose* zu bezeichnen. Durch die Untersuchungen von Champion und Pellet[2]), nach welchen die lösliche Collodionwolle (russische Collodionwolle zu photographischen Zwecken), sowie die unlösliche Schiessbaumwolle dieselbe Formel $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$ haben sollen, während Pyroxylinpapier sehr wenig Stickstoff enthalten soll [$C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$], wurde der Sachverhalt so verwickelt, dass sich die Frage über die Zusammensetzung des Pyroxylins nach den vorhandenen

1) Jahresbericht 1878 p. 449.
2) Jahresbericht 1876 p. 479.

Angaben nicht lösen liess und neue eingehendere Untersuchungen geboten schienen. Inzwischen, nachdem der Verf. seine Arbeiten fast beendigt hatte, erschien die Arbeit Wolfram's[1]) über „die Nitroverbindungen der Cellulose", dessen Resultaten Er jedoch nur theilweise zustimmt. Die häufig gemachte Eintheilung der Pyroxyline in Trinitrocellulose oder Schiessbaumwolle, $C_6H_7O_3(NO_2)_3$, und Dinitrocellulose oder Collodionwolle, $C_6H_8O_5(NO_2)_2$, entbehrt nach dem Verf. jeder näheren Begründung. Das Untersuchungsmaterial, welches dem Verf. bei einer langwierigen Untersuchung über den Einfluss der Concentration, der Temperatur der Salpeter-Schwefelsäure und deren relatives Verhältniss auf die Eigenschaften des Pyroxylins resultirte, bot reichlichen Stoff zur Elementaranalyse der verschiedenen Nitrate der Cellulose. Die Analyse des Pyroxylins nahm Verf. auf folgende Weise vor: Das lufttrockene Pyroxylin wurde durch 5 bis 8 Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, in welcher Zeit es ohne alle Zersetzung sein hygroskopisches Wasser verlor; längeres Trocknen bewirkte keinen Gewichtsverlust mehr. In der lufttrockenen Schiessbaumwolle oder Collodionwolle fanden sich 1,3—5,6 Proc. hygroskopisches Wasser. Der Aschengehalt der Pyroxyline, welche aus weisser, gebleichter und entfetteter Baumwolle hergestellt waren, betrug im Mittel 0,1 Proc. und stieg nie über 0,15 Proc. Das zur Verbrennungsanalyse verwendete Glasrohr muss sehr lang sein, damit die mitunter stossweise sich entwickelnden Gase eine genügend lange Schicht von Kupferoxyd und metallischem Kupfer (besser metallisches Silber) passiren müssen. Das zur Verbrennung abgewogene Pyroxylin muss mit Kupferoxyd stark vertheilt sein und darf nur sehr allmälig erhitzt werden. 0,2—0,3 Grm. Schiessbaumwolle können ganz gefahrlos verbrannt werden. Die Stickstoffbestimmung wurde Anfangs nach der Dumas'schen Methode vorgenommen. Die analytischen Befunde differirten aber häufig um 0,5 Proc., ja sogar noch mehr, trotzdem Verf. sehr vorsichtig arbeitete. Die Dumas'sche Methode eignet sich sowol in Bezug auf Genauigkeit als auf Bequemlichkeit weniger zu einer grösseren Reihe von Analysen, als die Methode von Champion und Pellet, welche das Pyroxylin mit Eisenchlorür zerlegen und das entweichende Stickoxyd messen. Das Gasvolumen wird auf 0° C. und 760 Millim. Barometerstand reducirt. Die Anzahl der Cubikcentim. Stickoxydgas multiplicirt mit 0,62693 giebt die Milligramme Stickstoff; multiplicirt mit 1,72659 die Milligramme Untersalpetersäure (NO_2). Die Bestimmungen fallen sehr scharf aus, und differiren nur um 0,1—0,2 Proc., eine höchst befriedigende Genauigkeit. Die Operation ist rasch auszuführen; es können 4 bis 5 Analysen in einem Tage gemacht werden.

Bei dieser Methode wird das Pyroxylin eine Zeit lang mit Wasser gekocht, bevor das Stickoxyd durch das hinzutretende Eisensalz ausgeschieden wird. Eine Zersetzung während des Kochens tritt nicht

---

1) Jahresbericht 1878 p. 449.

ein. Zur Zerlegung des Pyroxylins wendet der Verf. eine salzsaure Eisenvitriollösung an, welche ebenso gut, wie die meistens benützte salzsaure Eisenchlorürlösung wirkt, aber näher zur Hand ist. Nicht alle Pyroxylinsorten werden von der sauren Eisenlösung gleich stark angegriffen. Collodionwollen werden viel rascher zerlegt als Collodionpapiere, flockig gefällte Collodionwolle langsamer als nicht gefällte, aber rascher als Collodionpapier; am raschesten ist die Zerlegung von pulverig gefälltem Pyroxylin beendigt. Die Zusammensetzung der Pyroxyline lässt sich am leichtesten durch den Gehalt an Stickstoff vergleichen. Eine vollständige Elementaranalyse ist überflüssig, weil die Unveränderlichkeit des Cellulosekernes bei den verschiedenen Nitrirungsprodukten ausser Zweifel gestellt ist. Folgende Tabelle giebt den berechneten Stickstoffgehalt der verschiedenen von dem Verf. dargestellten und untersuchten Pyroxyline.

Cellulosehexanitrat, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$ . .	14,14	Proc. N
Cellulosepentanitrat, $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$ . .	12,75	„ „
Cellulosetetranitrat, $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$ . .	11,11	„ „
Cellulosetrinitrat, $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$ . . .	9,15	„ „
Cellulosedinitrat, $C_{12}H_{18}O_8(NO_3)_2$ . . .	6,76	„ „

Die Gründe, welche den Verf. bei seiner Ansicht, das Pyroxylin sei ein Salpetersäurederivat der Cellulose und *keine* Nitroverbindung leiteten, sind folgende: 1) Alkalien entziehen dem Pyroxylin mit Leichtigkeit variable Mengen von Salpetersäure, unter Bildung von Nitraten, welche aus der alkalischen Lösung leicht in grosser Menge krystallisirt erhalten werden können. Dass hiebei Nitrite entstehen, beweist noch nicht die Anwesenheit der Nitrogruppe (wie Wolfram annimmt), denn auch andere organische Salpetersäureäther, wie das „Nitroglycerin“, geben bei der Zersetzung mit Alkalien etwas salpetrigsaures Salz, ohne dass der Rückschluss auf das Vorhandensein der Nitrogruppe Geltung findet. Die sekundäre Bildung von Nitriten aus Pyroxylin ist wol möglich, um so mehr als (namentlich bei Anwendung concentrirter wässeriger Aetzlaugen) auch grosse Massen von organischen Zersetzungsprodukten entstehen. Verdünnte alkoholische Aetzkalilauge bildet mit Collodion nur wenig Nitrit. Die quantitative Bestimmung von Salpetersäure und Salpetrigsäure in den alkalischen Zersetzungsprodukten ist schwierig und gelang dem Verf. vorläufig nicht. 2) Pyroxylin giebt schon in der Kälte durch Schwefelsäure so gut wie allen Stickstoff in der Form von Salpetersäure (gänzlich frei von Untersalpetersäure) ab. Die Salpetersäure wird bei diesem Processe einfach durch Schwefelsäure ersetzt, die entstehende Holzschwefelsäure enthält kein Nitroprodukt. Das Pyroxylin ist somit als Salpetersäureester aufzufassen. 3) Gegen Eisenvitriol und Eisenchlorür verhält sich das Pyroxylin ganz analog den salpetersauren Salzen. 4) Ebenso verhält sich Pyroxylin beim Zerlegen mit Schwefelsäure über Quecksilber wie die salpetersauren Salze, indem es allen Stickstoff als Stickoxyd entwickelt. 5) Reducirende Agentien, wie Kaliumsulfhydrat,

Natriumstannit, Ferroacetat verwandeln das Pyroxylin in gewöhnliche Baumwolle. Die Pyroxyline sind demnach als Nitrate der Cellulose aufzufassen, und nach dem Typus

$$C_{12}H_{20-n}O_{10-n}(O.NO_2)n$$

zusammengesetzt. Dem Verf. erscheint die Annahme der Formel $C_6H_{10}O_5$ für die Cellulose nicht mehr statthaft, sondern Er glaubt, dass dieselbe verdoppelt und Cellulose: $C_{12}H_{20}O_{10}$ geschrieben werden müsse.

Der Verf. geht nun über zur Schilderung der einzelnen Nitrate der Cellulose. a) *Cellulosehexanitrat*, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$. Eigentliche Schiessbaumwolle. Die Existenz dieser Verbindung war zweifelhaft. Ein Theil der Chemiker fasste das salpetersaure reichste Pyroxylin als Pentanitrat auf, der andere Theil als Hexanitrat. Ueber die Bildungsweise der Schiessbaumwolle herrscht kein Zweifel mehr; sie entsteht bei der Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure von 1,5 Vol.-Gewicht Schwefelsäure (66° B.) auf Cellulose. Man kann die Säure in verschiedenem Verhältnisse nehmen. W. Crum mischte 3 Vol. Salpetersäure von 1,517 Vol.-Gew. und 1 Vol. Schwefelsäure von 1,84 Vol.-Gew. und erhielt nahezu reines Hexanitrat. v. Lenk und Abel wenden einen Ueberschuss von Schwefelsäure an. Auch des Verf.'s Versuche führten zu demselben Resultate: Er setzte mindestens das doppelte Volumen Schwefelsäure der Salpetersäure zu und blieb bei folgendem Verfahren stehen. Die Baumwolle wird bei 100° C getrocknet und nach dem Erkalten in ein auf etwa 10° C abgekühltes Gemenge von 3 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure getaucht; es wird nur soviel Wolle eingetragen, als sich bequem und vollständig in das Säuregemisch eintauchen lässt. Unter öfterem Umrühren und Kneten mit Glasstäben lässt man die Säuren durch 24 Stunden einwirken. Dann wird das Pyroxylin herausgenommen, ausgedrückt, in sehr viel Wasser geworfen und rasch unter Drücken gewaschen, bis sich der Ballen nicht mehr heiss anfühlt. Schliesslich wird es durch mehrere Tage in häufig gewechseltem Wasser, schliesslich in heissem Wasser gewaschen. Es werden aus 100 Gewichtstheilen Baumwolle 175—180 Gewichtstheile Pyroxylin erhalten. Eine geringe Menge organischer Substanz bleibt in der klaren Salpeterschwefelsäure gelöst; denn dieselbe entwickelt beim Erhitzen etwas salpetrige Dämpfe und bräunt sich und enthält geringe Mengen von Oxalsäure, welche sich aus der verdünnten mit Bariumnitrat gefüllten Säure nach dem Abstumpfen mit Ammoniak nachweisen lässt. Diese Schiessbaumwolle enthält immer noch in Aetheralkohol lösliche Pyroxyline von geringerem Salpetersäuregehalt, welche durch ein bis zweitägige Digestion mit einem mehrmals gewechselten Gemenge von 3 Theilen Aether und 4 Theilen Alkohol (95°) zum grossen Theil entfernt werden können. Der Aetheralkohol lässt auf Zusatz einer grossen Menge Wasser das gelöste Pyroxylin flockig ausfallen. Solche lösliche Pyroxyline fand der Verf. in variablen Mengen von 1,2—5,8 Proc. in der nach dem beschriebenen Verfahren dargestellten Schiessbaumwolle vor. Ein zu

grosser Zusatz von Alkohol zum Aether bewirkt die unvollständigere Extraktion der niedrigeren Cellulosenitrate; so zieht z. B. ein Gemenge von 1 Th. Aether und 2 Th. Alkohol schon sehr wenig Lösliches aus, eine Erscheinung, welche in dem Verhalten der einzelnen Cellulosenitrate ihre Erklärung findet. Dem Cellulosehexanitrat ist nämlich mehr oder weniger Pentanitrat nebst Tetranitrat beigemengt, welche durch Aetheralkohol ausgezogen werden können. Eine mehrtägige Digestion ist zur Entfernung der löslichen Bestandtheile nothwendig. Das derart gereinigte Cellulosehexanitrat enthält nach einstündigem Erhitzen auf 100° C. und folgendem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure eine Stickstoffmenge, welche mit der berechneten procentischen Zusammensetzung befriedigend stimmt. Das Cellulosehexanitrat hat die Struktur der Baumwolle und zeichnet sich vor den anderen Pyroxylinen durch seine leichte Entzündlichkeit und seine Explosivität (wenn es auch durch Schlag und Stoss nur schwer zur Detonation zu bringen ist), seine Unlöslichkeit in Aether, absoluten Alkohol, Aetheralkohol, Eisessig, Methylalkohol aus. Essigäther löst das Hexanitrat nicht, weder in der Kälte noch in der Wärme, auch nach Zusatz von etwas Aether nicht; höchstens quillt die Faser etwas auf, ohne die Struktur zu verlieren. Dagegen quillt es in Aceton stark auf und bildet eine durchsichtige Gallerte, welche bei einem grossen Ueberschusse von Aceton allmälig in eine Lösung übergeht. Die Entzündungstemperatur liegt bei 160°—170° C. Erst beim tagelangen Erhitzen des Hexanitrates auf 100° C. in einer lose verschlossenen Eprouvette konnte Verf. eine Gelbfärbung wahrnehmen; zugleich war eine geringe Menge Salpetersäure und Untersalpetersäure entwichen. Ist das Hexanitrat schlecht gewaschen, enthält es nur eine Spur freier Säure, so reagirt es schon nach einstündigem Erhitzen auf 100° C. stark sauer und riecht nach Untersalpetersäure. Wird Cellulosehexanitrat mit einem verdünnten warmen Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt (wie man sie zur Darstellung von Collodionwolle verwendet), so geht es in ein stickstoffärmeres in Aetheralkohol lösliches Pyroxylin über. Verf. hebt hervor, dass er mit Gemengen von Kalisalpeter und Schwefelsäure, die sich zur Collodionwollbereitung vortrefflich eignen, unter keinen Umständen Cellulosehexanitrat erhielt.

b) *Cellulosepentanitrat* $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$. Wiederholt wurde diese Formel dem Pyroxylin beigelegt, aber immer irrthümlich. Man hielt die eigentliche Schiessbaumwolle für das Pentanitrat und leugnete die Existenz des Hexanitrates. Die Veranlassung zu dieser Ansicht mochte einen doppelten Grund haben, nämlich 1) die Verunreinigung des in Alkoholäther unlöslichen Hexanitrates mit Collodionpyroxylin (Penta- und Tetranitrat), oder mangelhafte Nitrirung des Produktes, 2) legte man der Gewichtszunahme der Cellulose beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure eine zu grosse Beweiskraft zu. Die „Pentanitrocellulose“ soll nach diesen Ansichten in Aetheralkohol unlöslich sein. Das eigent-

liche Cellulosepentanitrat, dessen Bildung der Verf. häufig wahrnahm, hat andere Eigenschaften; es unterscheidet sich von dem Hexanitrat durch seine Löslichkeit in Aetheralkohol. Es entsteht stets beim Behandeln von Baumwolle mit stark concentrirten Säuregemischen und bei niedriger Temperatur; ein bedeutender Schwefelsäurezusatz zur Salpetersäure (von mindestens gleichem Volumen) befördert die Entstehung der genannten Verbindung. Auf diese Weise entsteht das Pentanitrat niemals rein, sondern entweder mit Hexanitrat gemengt, oder mit Tetranitrat verunreinigt. Bei seinen zahlreichen Versuchen über die Entstehung der Nitrate der Cellulose erhielt Verf. häufig pentanitrathältige Cellulosen. Das oben beschriebene Hexanitrat giebt an Aetheralkohol ein Pyroxylin ab, welches nach dem Fällen aus der äther-alkoholischen Lösung mit Wasser als leichte, weisse, flockige Masse erhalten wird. Es hatte den Stickstoffgehalt von 11,98 Proc., war also ein Gemenge von Pentanitrat mit Tetranitrat und zwar ungefähr zu gleichen Theilen. Ein Gemenge von 2 Vol. Schwefelsäure mit 1 Vol. Salpetersäure gab bei einer anfänglichen Einwirkungstemperatur von 63° C. und 15stündiger Einwirkung des dem allmäligen Erkalten überlassenen Gemenges ein Pyroxylin, welches 12,99 Proc. Stickstoff enthielt, also als Cellulose pentanitrat anzusehen wäre. Beim Behandeln mit Aetheralkohol wurde aber ein Theil gelöst, und das *Unlösliche* hatte einen Gehalt von 13,86 Proc. Stickstoff, welcher dem Hexanitrat nahekommt. Die Reinigung des Pentanitrates geschieht nach der Methode, welche auf der Unlöslichkeit des Pentanitrates in sehr ätherarmen Alkohol, in welchem das Tetra- und Trinitrat löslich sind, basirt. Sehr rein entsteht das Cellulosepentanitrat durch Auflösen von Pyroxylin in warmer Salpetersäure und Fällung der klaren Lösung durch überschüssige Schwefelsäure. Die Beobachtung, dass Schiessbaumwolle sich zwischen 80 und 90° C. in concentrirter Salpetersäure löst und durch Vitriolöl in weissen amorphen Flocken gefällt wird, machte schon de Vrij, ohne dass er das Produkt untersucht hätte. Die beschriebene Verbindung ist in der That das Cellulosepentanitrat, welches nicht als ein mit Hexanitrat verunreinigtes Tetranitrat betrachtet werden darf, weil die völlige Löslichkeit in Aetheralkohol gegen die Anwesenheit des in diesem Lösungsmittel unlöslichen Hexanitrats spricht.

c) *Cellulosetetranitrat* $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$ und d) *Cellulosetrinitrat* $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$, bildeten sich bei der Darstellung von Collodionwolle immer nebeneinander, vorausgesetzt, dass die Säuren nicht zu concentrirt und genügend warm waren. (Die Schering'sche Collodiumwolle hat nach dem Verf. die Zusammensetzung des Tetranitrates.) Die Trennung des Tetranitrates und Trinitrates gelang dem Verf. nicht, obschon sie in ihrem Verhalten eine merkliche Verschiedenheit zeigen. Das *Tetranitrat* (richtiger gesagt, die an Tetranitrat reichen Collodiumwollen) ist in reinem Aether und Alkohol unlöslich (auch in der Wärme), dagegen leicht löslich in Aetheralkohol, Essigäther, Holzgeist, einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol, Essigsäure und Aether

In kaltem Eisessig ist es kaum, in kochendem langsam löslich. Das *Trinitrat* (d. h. die an diesem reichen Gemische) wird von absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur allmälig aufgelöst; ein grosser Aetherüberschuss fällt die concentrirte alkohol-ätherische Lösung milchig. Es ist in Essigäther, Holzgeist, kochendem Eisessig leicht löslich. Durch Behandlung mit concentrirter Salpeter-Schwefelsäure geht sowol Tetranitrat wie Trinitrat in Penta- und Hexanitrat über. Kalilauge und Aetzammoniak verwandelt sie in Dinitrat; sie verhalten sich im Allgemeinen dem Hexanitrat analog.

e) *Cellulosedinitrat* $C_{12}H_{13}O_8(NO_3)_2$, entsteht stets als letztes Produkt der Salpetersäure entziehenden Einwirkung von Kali oder Ammoniak auf die anderen Cellulosenitrate, ausserdem bei der Einwirkung von sehr verdünnter und heisser Salpeterschwefelsäure auf Cellulose, wenn das Pyroxylin schon unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von rothen Dämpfen sich zu lösen beginnt. Wird eine Lösung von Pyroxylin in Aetheralkohol mit Kalilauge oder Ammoniak behandelt, so geht dasselbe aus dem Zustande des Penta- und Tetranitrates allmälig in Trinitrat und schliesslich in Dinitrat über, welches keine Salpetersäure mehr abgiebt, sondern bei der fortgesetzten Einwirkung von Alkalien gänzlich zersetzt wird, organische Säuren bildet und verharzt. Diese Reaktion kann in doppelter Weise ausgeführt werden: a) Das Collodium wird mit concentrirter Kalilauge geschüttelt; nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit braun und es setzt sich eine dunkle theerartige alkalische Flüssigkeit am Boden ab. Die ätheralkoholische Lösung enthält nichts durch Wasser Fällbares mehr. Die wässerige alkalische Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, durch Essigsäure schwach angesäuert: Es scheidet sich ein feinflockiger Niederschlag aus, welchen Verf. durch Lösen in Alkoholäther reinigte und in Form eines gelblichweissen leichten Pulvers erhielt. Besser ist es, das Kali in alkoholischer Lösung dem Collodium zuzusetzen, nach etwa 1 Stunde das *dünnflüssig gewordene* Collodium mit wenig Wasser zu versetzen und aus dieser wässerigen alkalischen Lösung wie oben durch Essigsäure das Cellulosedinitrat auszuscheiden. Es bildet sich hiebei weniger von den theerigen Nebenprodukten. b) Löst man 2—4 Grm. Collodiumwolle in 100 Cubikcentim. Alkoholäther, setzt dem Collodium die doppelte bis dreifache der zur Neutralisation aller Salpetersäure nöthigen Menge von alkoholischer Kalilauge zu und schüttelt, so wird das Collodium dünnflüssig und gelbbraun. Nach 1—2 Stunden wird mit Wasser stark verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure das freie Kali abgestumpft. Es sammelt sich an der Oberfläche ein weisser flockiger Niederschlag, welcher abfiltrirt und getrocknet zu einer durchscheinenden gelblichen Masse (dem Kieselsäurehydrat ähnlich) eintrocknet. Ist bei dieser Operation kein genügender Ueberschuss von Kali vorhanden, so bildet sich ein Gemenge von Trinitrat und Dinitrat, das mit alkoholischer Kalilauge versetzte Collodium ist dann durch viel Wasser bedeutend fällbar (Ausscheidung von flockigem Pyroxylin),

während nach der vollzogenen Umwandlung in Dinitrat Wasser nur *sehr wenig* auszufällen pflegt. Das Cellulosedinitrat ist je nach der Darstellung ein gelbliches Gummi oder ein flockiges Pulver. Es ist (wie alle gefällten Pyroxyline) nur schwer entzündlich und verpufft bei 175° C. Es ist in Alkoholäther, absolutem Alkohol, Eisessig, Holzgeist, Essigäther, Aceton leicht, sehr schwer in reinem Aether löslich. In äther-alkoholischer Kalilauge ist es löslich. ebenso in wässeriger Lauge (nach oben erwähnter Methode aus kalischem Collodium gefällt) und aus diesen Lösungen nur durch Säuren fällbar. Jedesmal wird ein grosser Theil des Dinitrates beim Lösen in Kalilauge zerstört und geht in eine braunschwarze gummöse Masse über. Charakteristisch ist das Verhalten der äther-alkoholischen Lösung, welche auf eine Glasplatte verdunstet, eine opake, milchigtrübe, mürbe Collodiumhaut hinterlässt; auch gutes Collodium erhält durch eine kleine Beimischung von Dinitrat dieselbe Eigenschaft. Dass bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Lösung von Collodiumwolle in etwas wasserhaltigem Alkoholäther allmälig das Cellulosedinitrat entsteht, hat Wolfram bereits nachgewiesen. Verf. beobachtete, dass festes Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat mit Collodion geschüttelt, in einigen Tagen salpetersaures Kali und Cellulosedinitrat bildet, welches sich ebenfalls mit dem am Boden der Flasche befindlichem Kalium- oder Natriumcarbonat verbindet, so dass der Aetheralkohol kein Pyroxylin mehr enthält. Essigsäure fällt aus der wässerigen Potaschelösung flockiges Cellulosedinitrat von den erwähnten Eigenschaften. Es scheinen also Verbindungen von Cellulosedinitrat mit Alkalien zu existiren, welche in Aetheralkohol unlöslich, in Wasser löslich sind, und durch Säuren unter Fällung von Dinitrat zersetzt werden. Ein f) *Cellulosemononitrat* erhielt der Verf. niemals; auch bei fortgesetzter Einwirkung von Kalilauge wird das Dinitrat eher zerstört bevor sich ein Mononitrat bildet. In seiner Arbeit, über die im Vorstehenden referirt wurde, hat also der Verf. *fünf* Cellulosenitrate beschrieben und zwar: Cellulosehexanitrat (in Aetheralkohol nicht löslich), Cellulosepenta- bis Dinitrat (in Aetheralkohol löslich). Die erstgenannte Verbindung ist die eigentliche Schiessbaumwolle, die letzteren geben mit Aetheralkohol Collodien, weshalb der Verf. für sie den Namen Collodiumpyroxyline in Vorschlag bringt. —

Fil. Hess[1]) stellte ferner eine Reihe wichtiger und lehrreicher Versuche über die chemische Stabilität von Explosivstoffen an (bezüglich der sinnreich construirten Apparate und Methoden sei auf die Originalabhandlung verwiesen). Wir geben aus der Arbeit nur die Resultate. Als Kennzeichen der Zersetzung wird bei explosiven Nitropräparaten zumeist das Auftreten von nitrösen Zersetzungsprodukten, insbesondere von Stickoxyd und von Untersalpetersäure angesehen, während man sonst und im Allgemeinen aus dem

1) Fil. Hess, Mittheil. über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens 1879 (vom Verf. eingesendet den 6. August 1879); im Auszuge Dingl. Journ. 234 p. 43.

Auftreten eines aus dem Explosivstoffe entbundenen grösseren Gasgemenges auf die Zersetzung des Präparates wird schliessen können. Welches von den beiden Kennzeichen der Untersuchungsmethode jeweilig am zweckmässigsten zu Grunde gelegt wird, muss von der Natur des Explosivstoffes abhängig bleiben. Enthält beispielweise ein Explosivstoff leicht flüchtige Stoffe, welche ähnliche chemische Reaktionen aufweisen, wie die nitrösen Zersetzungsprodukte, so wird die Beobachtung der Gasentbindung ein stichhaltigeres Resultat liefern, als der Nachweis des Auftretens nitröser Zersetzungsprodukte. Ist hingegen ein Explosivstoff reich an Gemengtheilen, welche an und für sich bei erhöhter Temperatur gern in Gasform auftreten, so wird hiedurch die Beobachtung der in Folge einer Zersetzung zu erwartenden Gasentbindung erschwert, und man wird vortheilhafter den Beginn der Zersetzung durch den Nachweis der nitrösen Zersetzungsprodukte zu constatiren suchen. Das erste und bisher einzige allgemein bekannte Verfahren zur Bestimmung der chemischen Stabilität eines Nitrokörpers mit Zuhilfenahme der Zeit, binnen welcher unter Einhaltung einer gewissen Temperatur der Explosivstoff nitröse Zersetzungsprodukte zu entbinden anfängt, rührt von Abel (in Woolwich) her, und wird mit Hilfe eines Apparates, welcher aus einem durch eine Gasflamme zu erhitzenden Wasserbade besteht, dessen Temperatur mit Hilfe eines Scheibler'schen Thermoregulators beständig auf der Höhe von 70° C. erhalten wird und welches eine bestimmte Gewichtsmenge des Explosivstoffes in einer Glaseprouvette aufzunehmen hat. Diese Eprouvette wird nach Einbringung der Probepartie in ihr Inneres durch einen Kork verschlossen, welcher central durchbohrt ist, und in seiner Durchbohrung einen Glasstab führt, an dessen unterem Ende mit Hilfe des dort eingeschmolzenen Platindrahtes ein mit Jodkalium-Stärkekleister imprägnirter und durch einen Tropfen verdünnten Glycerins (1 : 10) zur Hälfte feucht gehaltener Papierstreif angehängt wird. Hat die Eprouvette eine gewisse Zeit im Wasserbade verweilt, so beginnt eventuell die Zersetzung der exponirten Sprengmittelpartie, welche sich durch die Bildung einer schwachen violetten Spur an der Benetzungsgrenze des Papierstreifs kenntlich macht und von der Zerlegung des Jodkaliums durch die nitrösen Zersetzungsprodukte und der hiemit bedingten Bläuung des Stärkekleisters durch das freiwerdende Jod herrührt. Die Zeit, welche zwischen der Einsetzung der Probe in das Wasserbad und zwischen dem Auftreten der ersten Farbenspur an dem Reagenzpapiere verfliesst, wird nun als die Zeit betrachtet, welche für die Beurtheilung der Stabilität des Explosivstoffes maassgebend ist. Unter der Voraussetzung, dass die der Probe unterzogene Sprengmittelpartie nicht von Hause aus schon flüchtige Bestandtheile enthält, welche aus Jodkalium Jod frei machen, kann die hier beschriebene, in England und Preussen thatsächlich für die *Beurtheilung von Schiesswoll-Lieferungen* seit Jahren verwendete Probe jedenfalls dazu dienen, mit einiger Verlässlichkeit den Zeitpunkt anzugeben, in welchem die Zer-

setzung des vorliegenden Nitrokörpers beginnt. Es ist aber wol nicht zu verkennen, hebt der Verf. mit Recht hervor, dass dieses Moment allein für die Beurtheilung der chemischen Stabilität eines Sprengmittels vom sicherheitlichen Standpunkte nicht maassgebend sein kann, weil es sich hiebei weniger darum handelt, ob früher oder später unter gewissen Bedingungen eine erste Spur von Zersetzung auftritt, als darum, ob die so eingeleitete Zersetzung überhaupt fortschreitet und ob das Fortschreiten langsam oder rasch erfolgt, ob also die im letzteren Falle progressiv sich ansammelnde Wärme endlich zu einer stürmischen Zersetzung, zu einer Explosion in kürzerer oder längerer Zeit führen kann. Man weiss heute, dass Schiessbaumwolle und Nitroglycerin im Grossen zur Zeit chemisch rein noch nicht herzustellen sind. Diese Nitrokörper erscheinen von grösseren oder geringeren Mengen von bisher noch wenig untersuchten fremden Nitrirungsprodukten begleitet. Nach Abel enthält die nach seinem Verfahren dargestellte *comprimirte Schiessbaumwolle* 1 Proc. aus Fett und Harz der Baumwolle entstandener Stoffe und auch das Sprengöl scheint, sowol nach seiner Darstellungsweise als auch nach seinen Eigenschaften zu urtheilen, neben dem Glycerinäther noch andere salpetersaure (eventuell salpetrigsaure) Aether mit sich zu führen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei den Nitrokörpern es insbesondere die durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die fetten und harzigen Verunreinigungen des Rohmaterials entstandenen Stoffe sind, welche sich vorwiegend gern zersetzen, und es ist anzunehmen, dass die ersten zu beobachtenden Zersetzungsspuren gerade von solchen Verunreinigungen des eigentlichen Explosivstoffes herrühren. Ist nun die Menge dieser Verunreinigungen eine verhältnissmässig geringe, beziehungsweise der Explosivstoff selbst gegen Zersetzungsimpulse relativ widerstandsfähig, so kann die durch die Zersetzung jener Verunreinigungen angeregte Molekularbewegung unter sonst passenden Umständen geradezu ungenügend sein, um dem Hauptbestandtheil des fraglichen Präparates zur Zersetzung als Initialimpuls zu dienen. Die beobachteten Zersetzungs-Symptome beschränken sich dann auf Spuren, nach deren Auftreten, wie z. B. bei manchen Sorten von Schiessbaumwolle durch den Verf. beobachtet wurde, ein Weitergreifen der Zersetzung entweder durch sehr lange Zeit gar nicht mehr zu constatiren ist, oder unter den gegebenen Versuchsumständen überhaupt nicht stattfindet. So schien denn für die Beurtheilung der chemischen Stabilität von Explosivstoffen eine Methode nothwendig zu sein, welche es gestattet, den Verlauf von Zersetzungen jener Stoffe in einzelnen Stadien genau zu verfolgen und zwar unter Verhältnissen, welche die mit den einzelnen Explosivstoffen erhaltenen Daten möglichst vergleichsfähig erscheinen lassen. Das im Nachfolgenden beschriebene Verfahren des Verf.'s scheint ein sehr beachtenswerthes zu sein. Von dem zu untersuchenden Explosivstoffe wird ein bestimmtes, gewogenes Quantum (am besten je 0,5 Grm.) in einem Porcellanschiffchen möglichst gleichmässig ausgebreitet und mit

diesem in eine Glasröhre geschoben, welche sich in einem, mit Hilfe eines Gasbrenners und des Bunsen'schen Thermoregulators stets bei gleicher Temperatur erhaltenen Luftbade befindet. Dieses Luftbad besteht aus einem auf Blechfüssen ruhenden Kasten aus Schwarzblech, dessen Stirnwände zwei correspondirende Oeffnungen zum Durchlassen der Röhre besitzen, während in dem Deckel zwei kreisrunde Löcher, das eine zum Einsetzen des Regulators, das andere zum Einbringen des Thermometers ausgeschnitten sind. Während der Explosivstoff auf eine gewisse höhere Temperatur gebracht und für die Dauer des Versuches continuirlich bei derselben erhalten wird, lässt man über ihn einen langsamen Strom atmosphärischer Luft hinziehen, welche durch den Aspirator angesaugt, beim Passiren des Kölbchens mittelst Jodkaliumstärkelösung von Ozon und von nitrösen Dämpfen, beim Durchgange durch ein mit Aetzkalistücken gefülltes Glasrohr von Kohlensäure und anderen noch nicht absorbirten flüchtigen Säuren und endlich von jeder Spur von Feuchtigkeit befreit wird. Die so gereinigte und getrocknete Luft ist geeignet, von dem Augenblicke des Beginnes der Zersetzung an alle flüchtigen Zersetzungsprodukte, unter welchen bekanntlich die zuerst auftretenden Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes durch ihr Verhalten gegen Jodmetalle so gut charakterisirt sind, aufzunehmen, und wird, mit ihnen beladen, vor ihrem Eintritte in den Aspirator durch ein Kölbchen, welches Jodzinkstärkelösung enthält und durch einen grösseren Kolben, in welchem eine weitere mit Wasser verdünnte Menge dieser Lösung sich befindet, geführt. Die ersten Zeichen einer Zersetzung können nun in dem Auftreten eines blauen oder violetten Ringes erblickt werden, welcher sich in der Nähe des unter die Flüssigkeitsoberfläche tauchenden Rohrendes allmälig ansetzt. Man kann den Moment der Wahrnehmung einer ersten Spur jenes farbigen Ansatzes als das erste Stadium, den Moment, wo der Ring sich vollkommen geschlossen hat und deutlich sichtbar geworden ist, als ein zweites Stadium, den Augenblick, in welchem eine erste Spur von Färbung der Flüssigkeit in dem Kölbchen bemerkbar wird, als ein drittes, jenen Zeitpunkt, in welchem die Färbung deutlich auftritt, beziehungsweise in welchem sie so stark ist, dass die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit in Schichten von etwa 5 Centim. Dicke verliert, als ein viertes, eventuell fünftes Stadium der Zersetzung ansehen und kann endlich die Exponirung selbst so lange fortsetzen, bis eine Entzündung oder Explosion des Präparates eintritt.

In nachstehenden Tabellen finden sich die Resultate der Stabilitätsversuche zusammengestellt, welche Verf. mit dem von ihm construirten Apparate ausgeführt hat. Diese Versuche haben sich einstweilen nur auf die Beobachtung der Stabilität bei 70° C. und in wenigen Fällen bei 100° C. erstreckt. Es ist jedoch einleuchtend, dass man mit der genannten Methode auch genau jene Temperaturgrenzen ermitteln kann, von welchen abwärts an keine Zersetzung der betreffenden Explosivstoffe durch Wärmewirkung mehr zu besorgen ist. Aus diesen

Tabelle I über die Resultate der bei 70° C. ausgeführten Stabilitäts-Versuche.

Name des Explosivstoffes	Nummer des Versuches	Zeit in Minuten vom Beginne der Exponirung an				Anmerkung
		bis zum Erscheinen der ersten Spur eines Ansatzes	bis zum Deutlichwerden und der Vollendung eines blauen Ringes	bis zum Eintritte einer Spur von Färbung der Flüssigkeit	bis zur deutl. Färbung der Flüssigkeit	
Nitroglycerin (Muster 1)	1	238	676	1096	1816	Das Nitroglycerin war aus Kieselguhr-Dynamit mit destillirtem Wasser ausgelaugt und durch Waschen mit sehr grossen Wassermengen gereinigt worden. Reaktion neutral.
	2	215	598	1002	1738	
Nitroglycerin (Muster 2)	1	180	412	660	840	Nitroglycerin durch viele Jahre im Laboratorium des Militär-Comités in einem Glase unter Wasser verwahrt. Reaktion neutral.
	2	183	436	nicht fortgesetzt		
Kieselguhr-Dynamit (Muster 1)	1	11	20	42	178	Im Laboratorium des Comités aus dem Nitroglycerin derjenigen Partie, aus welcher auch Probe 1 entnommen war, und aus gut ausgeglühter nicht sauer reagirender Kieselguhr gemengt.
	2	9	19	40	167	
Kieselguhr-Dynamit (Muster 2)	1	12	17	22	36	Im Jahre 1878 von der Fabrik zu Pressburg geliefert. Die Kieselguhr enthält lösliche Eisensalze, reagirt stark sauer, enthält aber keine freien Nitrosäuren.
	2	12	18	23	nicht fortgesetzt	
Kieselguhr-Dynamit (Muster 3)	1	15	21	28	50	Im Jahre 1869 aus Zamky geliefert. Die Kieselguhr enthält ziemlich viel lösliche Kieselsäure, ist auch reich an Eisenoxyd. Saure Reaktion.
	2	16	25	über 30	nicht fortgesetzt	
Kieselguhr-Dynamit (Muster 4)	1	34	67	512	712	Im Jahre 1871 aus Zamky geliefert. Kieselguhr sehr rein und gut ausgeglüht. Reaktion durchaus neutral.
	2	38	70	553	760	
Kieselguhr-Dynamit (Muster 5)	1	13	20	25	27	Im Jahre 1871 aus Zamky geliefert. Die Kieselguhr enthält lösliche Kieselsäure und reagirt stark sauer.
	2	14	19	24	28	
Kieselguhr-Dynamit (Muster 6)	1	20	23	240	390	Im Jahre 1877 aus Pressburg geliefert. Die Kieselguhr reagirt nicht sauer.
	2	18	23	300	500	
Kieselguhr-Dynamit (Muster 7)	1	11	16	28	36	Im Jahre 1873 aus Zamky geliefert. Die Kieselguhr enth. lösliche Kieselsäure u. Spuren löslicher Eisensalze.
	2	13	18	36	45	
[illegible]swoll-[illegible]mit	1	9	15	340	512	Bestehend aus 25 Proc. Lenk'scher Schiessbaumwolle und 75 Proc. Nitroglycerin.
	2	10	20	360	nicht fortgesetzt	

Name des Explosivstoffes	Nummer des Versuches	Zeit in Minuten vom Beginne der Exponirung an: bis zum Erscheinen der ersten Spur eines Ansatzes	bis zum Deutlichwerden und der Vollendung eines blauen Ringes	bis zum Eintritte einer Spur von Färbung der Flüssigkeit	bis zur deutl. Färbung der Flüssigkeit	Anmerkung
Schiessbaumwolle, gepresste, englische	1	9	309	1215	1360	Diese Schiessbaumwolle war durch etwa 8 Jahre im trockenen Zustande, schliesslich noch durch 1 Jahr unter Wasser in einer Holzkufe im Gebäude des Militär-Comités deponirt worden.
	2	12	386	1300	1450	
Schiessbaumwolle, gepresste	1	300	der Ansatz verschwindet wieder nach 500 Minuten und selbst nach 1800 Minuten, Flüssigkeit ungefärbt			Dieses Präparat, aus Lenk'scher Wolle nach dem englischen Verfahren zu Hirtenberg gemaischt und gepresst, war durch viele Jahre theils in fliessendem Wasser (in Hirtenberg), theils in stehendem Wasser (in einer Holzkufe im Gebäude des Militär-Comités) deponirt.
	2	360	nicht fortgesetzt			
	3	347	nicht fortgesetzt			
Schiessbaumwolle, gepresste, deutsche (Muster 1)	1	19	23	27	43	Geliefert im Monate April 1879 von der deutschen Schiesswollfabrik zu Kruppamühle. Enthielt an 30 Proc. Feuchtigkeit und wurde an der Luft getrocknet.
	2	18	22	30	47	
	3	13	25	33	41	
Schiessbaumwolle, gepresste, deutsche (Muster 2)	1	6	10	17	25	Geliefert im Monate März 1879 von der deutschen Schiesswollfabrik zu Kruppamühle. Im Luftbade bei 50° C. getrocknet worden.
	2	7	12	19	28	
Schiessbaumwolle, gepresste, deutsche (Muster 3)	1	28	50	nicht fortgesetzt		Geliefert im Monate Mai von Kruppamühle. Gehalt an Soda 2,6 Proc.
	2	32	58	nicht fortgesetzt		
Schiessbaumwolle, gepresste, deutsche (Muster 4)	1	9	12	65	70	Geliefert im Monate Mai von Kruppamühle. Gehalt an Soda 1,5 Proc.
	2	9	13	66	76	
Nitrirtes Holzzeug	1	7	12	62	80	Von Diller in St. Lambrecht. Probe eines zur Fabrikation von Rhexit verwendeten Präparates.
	2	10	12	61	74	
Nitroxylin	1	13	18	153	175	Aus der Fabrik von Volkmann's Collodium-Fabrik-Aktien-Gesellschaft zu Marchegg. Nitrirte Holzfaser mit Nitraten imprägnirt.
	2	12	18	152	172	

Name des Explosivstoffes	Nummer des Versuches	Zeit in Minuten vom Beginne der Exponirung an: bis zum Erscheinen der ersten Spur eines Ansatzes	bis zum Deutlichwerden und der Vollendung eines blauen Ringes	bis zum Eintritte einer Spur von Färbung der Flüssigkeit	bis zur deutl. Färbung der Flüssigkeit	Anmerkung
Schiessbaumwolle, lose, Lenk'sche	1	42	390	nach 1350 Minuten noch keine Spur von Färbung sichtbar		War durch viele Jahre in Hirten berg in fliessendem Wasser depo nirt.
	2	215	395	nicht fortgesetzt		
Spreng-Gelatine mit 1 Proc. Kampher	1	400	600	1000	1270	1878 zu Zamky erzeugt.
	2	380	520	nicht fortgesetzt		
Spreng-Gelatine mit 4 Proc. Kampher	1	120	500	1200	1350	1878 zu Zamky erzeugt.
Weisses Dynamit	1	26	57	1778	2018	Von Diller in St. Lambrecht. D Aufsaugestoff dieses Dynamites b steht zum grösseren Theile a kohlensaurem Kalk.
	2	22	61	nicht fortgesetzt		
Cellulose-Dynamit	1	37	40	493	513	Von Zamky.
	2	35	38	nicht fortgesetzt		
Fulgurit	1	18	38	1682	2072	Aus der Fabrik der nordungarisch Hypothekenbank bei Eperies. A saugestoff dieses Nitroglycerin-P vers enthält zum grössten The kohlensaure Magnesia.
Schiesswoll-Dynamit, nach modificirter Darstellung (Muster 1)	1	15	21	96	nicht fortgesetzt	Das Präparat, in Zamky dargeste bestand aus 60 Proc. Nitroglyce und 40 Proc. eines durch Nitriru von Girard's Hydrocellulose e standenen Explosivstoffes.
	2	10	20	nicht fortgesetzt		
	3	12	20	92	nicht fortgesetzt	
Schiesswoll-Dynamit, nach modificirter Darstellung (Muster 2)	1	3	6	8	15	Das Präparat war nicht vollstän entsäuert.
	2	3	6	8	nicht fortgesetzt	
	3	3	5	8		
Nitromannit	1	4	5	7	9	Dargestellt im Laboratorium Militär-Comités und vollstän säurefrei.
	2	4	6	8	10	
	3	4	6	9	10	

Tabelle II über die Resultate der bei 100° C. ausgeführten Stabilitäts-Versuche.

Name des Explosivstoffes	Nummer des Versuches	Zeit in Minuten vom Beginne der Exponirung an: bis zum Erscheinen der ersten Spur eines Ansatzes	bis zum Deutlichwerden und der Vollendung eines blauen Ringes	bis zum Eintritte einer Spur von Färbung der Flüssigkeit	bis zur deutl. Färbung der Flüssigkeit	Anmerkung
Nitroglycerin	1	5	6	7	9	Mit Muster 2 der ersten Versuchsserie aus derselben Partie.
	2	5	6	8	10	
Kieselguhr-Dynamit	1	5	7	9	12	Mit Muster 3 der ersten Versuchsserie aus derselben Partie.
	2	6	8	10	12	
Fulgurit	1	13	15	19	22	Das gleiche Präparat wie in der ersten Versuchsserie.
	2	10	14	18	21	
Kohlenfulgurit	1	7	10	12	14	Aus der Fabrik bei Eperies. Der Aufsaugestoff dieses Nitroglycerin-Pulvers enth. Bergkreide u. Paraffin.
	2	7	11	14	17	
Cellulose-Dynamit	1	9	12	14	15	Aus d. Fabrik zu Zamky. Das gleiche Präparat wie in der 1. Versuchsserie.
Weisses Dynamit	1	8	16	20	27	Das gleiche Präparat wie in der ersten Versuchsserie.
	2	10	18	21	30	
Spreng-Gelatine mit 4 Proc. Kampher	1	30	38	42	50	1878 zu Zamky erzeugt.
	2	25	36	40	49	
Schiesswoll-Dynamit	1	6	9	12	16	25 Proc. Lenk'sche Schiesswolle, 75 Proc. Nitroglycerin.
	2	5	8	10	13	
Schiessbaumwolle, Lenk'sche, lose	1	5	25	50	80	Das Präparat, vor mehr als 10 Jahren zu Hirtenberg dargestellt, war seither im trockenen Zustande im bestandenen k. k. Genie-Comité, später im Militär-Comité verwahrt worden.
	2	16	32	76	nicht fortgesetzt	
	3	30	162	nicht fortgesetzt		
	4	24	50	125	152	
Collodiumwolle	1	8	10	18	25	Von V. Angerer in Wien. Trocken deponirt.
	2	6	10	18	22	
Schiessbaumwolle, gepresste	1	150	163	181	240	Präparat, aus Bek'scher Wolle nach dem englischen Verfahren zu Hirtenberg gemaischt und gepresst, war durch viele Jahre theils in fliessendem Wasser (in Hirtenberg), theils in stehendem Wasser (in einer Holzkufe im Gebäude des Militär-Comités) deponirt.
	2	180	nicht fortgesetzt			
Nitroxylin	1	4	5	11	nicht fortgesetzt	Aus Volkmann's Fabrik zu Marchegg.
	2	5	6	10		
Pikrinsäure	1	510	603	nicht fortgesetzt		Von Wilhelm in Wien. Nach etwa 500 Min. erschien die Flüssigkeit von sublimirter Pikrinsäure gelbl. gefärbt.

Tabellen ist ersichtlich, dass das reine *Nitroglycerin* eine Stabilität besitzt, welche jene der bestgereinigten, durch viele Jahre in fliessendem Wasser deponirten und schliesslich noch nach Abel's Maischverfahren behandelten Schiessbaumwolle noch nicht erreicht, aber jene der minder lange extrahirten, wenn auch gemaischten und in diesem Zustande gewaschenen Schiesswollmuster mehr oder weniger, oft sogar ganz erheblich übertrifft. Von den *Nitroglycerinpräparaten* erscheinen zunächst jene Dynamite am stabilsten, deren Saugstoff ausschliesslich oder vorwiegend aus Carbonaten der alkalischen Erden gebildet wird — offenbar weil hier die ersten Spuren freier Säure und weiterhin selbst ganz beträchtliche Säuremengen, welche aus einer Zersetzung des Explosivstoffes hervorgehen könnten, durch den Saugstoff neutralisirt werden, so dass durch sie dem Präparate stets ein neutraler oder schwach basischer Charakter, eine Hauptbedingung seiner Stabilität gewahrt wird. Bei dem Kieselguhrdynamit ist schon in Anbetracht des Umstandes, dass der Aufsaugestoff wechselnde Mengen löslicher Kieselsäure enthalten kann und dass die Mehrzahl der Dynamite dieser Gattung zum mindesten Spuren von Kieselsäurehydrat aufweist, im Allgemeinen ein sehr wechselnder Grad von Stabilität, zumeist aber ein solcher zu constatiren, welcher hinter jenem des reinen Nitroglycerins zurückbleibt. —

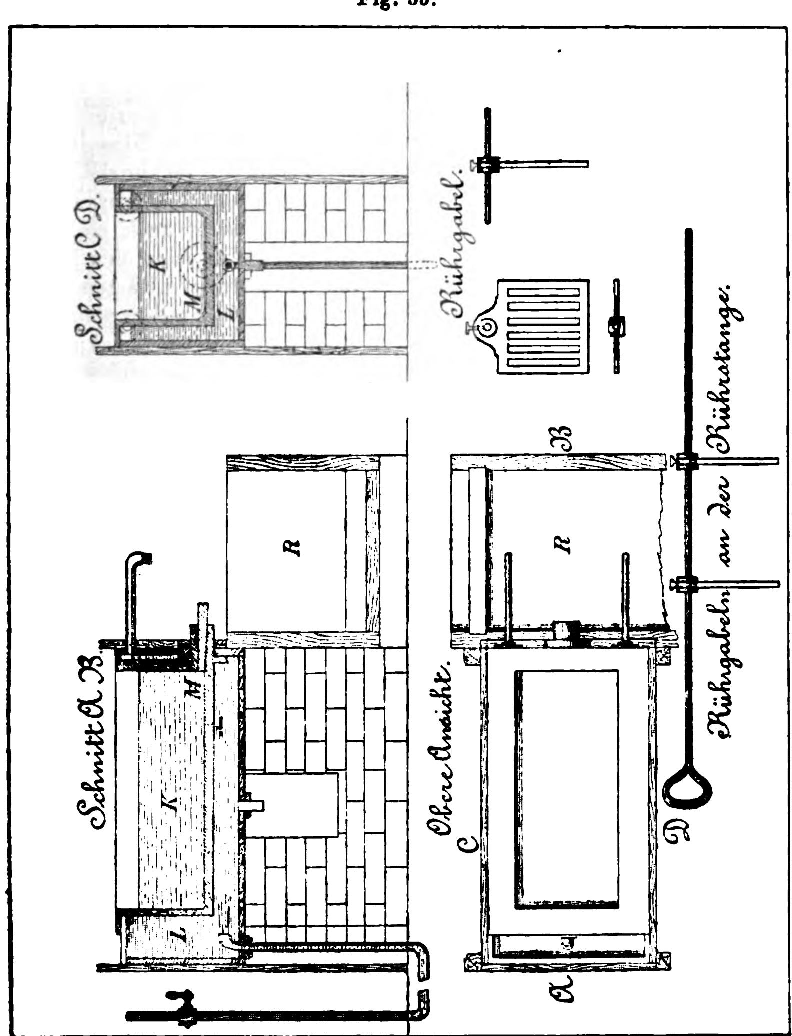
F. N. Engels[1]) (zu Braybrook bei Melbourne) construirte einen Apparat zur Darstellung von Nitroglycerin. Derselbe besteht aus einem eisernen Kasten *K* (siehe die Figurentafel 35) mit Rand, welcher in einen andern eisernen Kasten *L* so eingesetzt wird, dass derselbe mit dem Rande gleichmässig aufliegt, und überall um den innern Kasten ein freier Raum bleibt, damit Wasser um denselben beständig circuliren kann. Dies Wasser muss so kalt als möglich sein, darf 9° C. nicht übersteigen, und muss von einer solchen Höhe zugeleitet werden, dass es, wenn an dem untern Ende des Kastens *L* eingeführt, an dem obern Ende flott abfliesst. Der Apparat ist von einem Holzgehäuse von 8—10 Meter Höhe zur Abführung der Dämpfe umgeben. In dem Kasten *K* befindet sich ein Rührer, bestehend aus einer schmiedeeisernen Stange mit zwei in kurzen Entfernungen an diese angeschraubten gusseisernen Rosten. An den beiden kurzen Seiten des Holzgehäuses über dem Apparate sind hölzerne Lager für die Rührstangen angebracht. Die zur Fabrikation bestimmte Schwefel- und Salpetersäure wird vorher in Steingut-Krüge abgewogen, und dann von dem Arbeiter in den Kasten *K* geschüttet. Das Glycerin kommt in einen Kasten von Eisen oder Eisenblech; und wird bis zur Beendigung der Operation in einem gleichmässigen dünnen Strahle in das Säuregemisch abgelassen. — Der Kasten für das Glycerin befindet sich aussen am Holzgehäuse, in angemessener Höhe über dem Kasten *K* angebracht, und hat zwei Ableitungsröhren

1) Vom Urheber des Apparates der Redaktion übersendet den 23. Oktbr. 1879.



von Blei, welche mit je einem Hahne versehen sind, und durch welche das Glycerin in das Säuregemisch geleitet wird. Der Rührer wird durch einen Arbeiter in Bewegung gesetzt und bleibt in Bewegung bis zur

Fig. 35.



Beendigung der Operation. An dem Kasten *K* ist ein Zapfen von 10 Centim. Länge, mit einem Loche von 4 Centim. Durchmesser, welches vermittelst eines Stopfens von vulkanisirtem Gummi verschlossen wird, angebracht. Nach Beendigung der Operation wird dieser

Gummistopfen ausgezogen und das Säuregemisch, welches das Nitroglycerin enthält, läuft in den untergestellten Kasten *R* (von Eichenholz) mit Wasser, um hier durch Dekantirung das Nitroglycerin von den Säuren zu trennen. Es ist das Prinzip bei dieser Art von Fabrikation von Nitroglycerin, dass das durch die Säuregemische bei der Cirkulation um den Kasten *K* erwärmte Kühlwasser immer wieder durch neues kaltes Wasser ersetzt wird, wodurch eine Ueberhitzung des Säuregemisches verhindert wird. Sollte jedoch trotzdem eine Erhitzung eintreten, so braucht man nur den Gummistopfen, welcher den Kasten *K* verschliesst, zu ziehen, und das Säuregemisch mit dem Nitroglycerin läuft alsdann sofort in den immer zu $^3/_4$ gefüllten Dekantirkasten *R*, wodurch jeder Gefahr vorgebeugt wird. Besonders ist hervorzuheben, dass der Zapfen an dem Kasten *K* nicht eingeschraubt noch eingesetzt ist, sondern derselbe ist angegossen, damit nie Wasser in den Kasten und in das Säuregemisch eindringen kann. Der äussere Kasten *L* hat an der Stelle, wo dieser Zapfen durchgeschoben ist, selbstredend eine wasserdichte Montirung. Die Menge Säuren, welche in diesem Apparate bei jeder Operation gebraucht werden, sind: 56 Kilo Schwefelsäure von 66° B. und 28 Kilo Salpetersäure von 50° B. Ueberführt werden darin 10 Kilo Glycerin von 30° B. Eine Operation dauert eine Stunde, d. h. das Glycerin wird dem Säuregemisch in zwei dünnen Strahlen so langsam zugeführt, dass diese 10 Kilo Glycerin eine Stunde zum Einlaufen in das Säuregemisch bedürfen. Der Rührer, welcher gleichmässig hin und her bewegt wird, muss sich in einer Minute 25 mal hin und 25 mal her bewegen. Die Ausbeute an Nitroglycerin beträgt bei guten Säuren und gutem Glycerin durchschnittlich 19$^1/_2$ Kilo auf 10 Kilo Glycerin. — Bereits zehn Jahre hat der Urheber mit diesem Apparate gearbeitet, über 2$^1/_2$ Millionen Pfund Nitroglycerin erzeugt, ohne dass ein Unglücksfall stattfand. Dieser Apparat eignet sich sowol zum grossen als kleinen Betriebe, und mit jedem Apparate sind bei zehnstündiger Arbeit bequem 8 Operationen täglich zu machen, wobei die beiden Arbeiter die Säuren und das Glycerin vom Lagerplatz herbeizuschaffen und abzuwiegen haben. —

Die *Chemiker-Zeitung* [1]) bringt einen Bericht über ein von C. Kurtz herrührendes Verfahren der Bereitung von Nitroglycerin. Die Geschichte der Nitroglycerinfabrikation kennt bis jetzt hauptsächlich zwei hervorragende Namen: Nobel und Mowbray. Während ersterer, durch Vorurtheile und die Ungunst der öffentlichen Meinung unbeirrt, die Fabrikation des Nitroglycerins in grossem Maassstabe einführte und diesem Sprengstoff zu seinem jetzigen Ansehen verhalf, ist es auf der andern Seite namentlich Mowbray [2]) gewesen, welcher die Wichtigkeit der völligen Reinheit der Rohmaterialien und

1) C. Kurtz, Chem. Zeit. 1879 Nr. 43 p. 625; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 245; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1734.
2) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 258; 1873 p. 343.

der sorgfältigen Reinigung des gebildeten Produktes in ihrem ganzen Umfange erkannte. Statt des bisher angewendeten, oft dunkelbraunen oder grünen Rohglycerins verwendet Mowbray chemisch reines Glycerin; das Säuregemisch befreit er durch fünf Minuten lang fortgesetztes Einleiten von Luft von den niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Beim Zufliessen des Glycerins in die Säure lässt er zugleich kalte comprimirte Luft in die Steinzeugkrüge einströmen, sowol um das Glycerin mit der Säure völlig zu mischen, als auch um die Flüssigkeit von salpetriger Säure zu befreien. Ebenso lässt er bei dem viermal wiederholten Auswaschen des Nitroglycerins einen Luftstrom in das Waschfass streichen. Mowbray war es auch, der entgegen der beinahe allgemein herrschenden Meinung die Ansicht verfocht, dass das gefrorene Nitroglycerin bedeutend unempfindlicher gegen Stoss sei als das flüssige, eine Ansicht, die neuerdings durch die Untersuchungen Beckerhinn's völlig bestätigt worden ist. Mowbray transportirt denn auch sämmtliches von ihm fabricirtes Nitroglycerin nur im gefrorenen Zustande. Diesem Mowbray'schen Verfahren, welches in seinen Grundzügen mehr oder weniger von anderen Nitroglycerinfabriken adoptirt worden ist, gesellt sich nunmehr ein neues hinzu, welches, falls es sich in der grossen Praxis bewähren sollte, nach der Meinung des Referenten dazu berufen erscheint, die übrigen bisher gebräuchlichen Methoden zu verdrängen. Die Kurtz'sche Methode rührt von einem Chemiker einer deutschen Nitroglycerinfabrik her, während die maschinellen Einrichtungen von C. Kurtz construirt wurden. Die Methode hat sich bereits in mässig grossem Maassstabe bewährt, und werden gegenwärtig Versuche in grösserem Umfange angestellt. Das Verfahren ist folgendes: in einem Cylinder von Blei oder Gusseisen mit conischem Boden, welcher vor Beginn der Operation mit der Nitrirungssäure gefüllt ist, wird von unten durch eine Brause in einem dünnen Strahle das Glycerin und durch ein zweites Rohr die comprimirte Luft zugeführt, so dass der Strahl von Glycerin und Luft sich kreuzt und in Folge dessen eine innige Vermischung sowol der Luft und des Glycerins als auch dieser beiden mit dem Säuregemisch stattfindet. Das gebildete Nitroglycerin steigt in die Höhe und kann oben entweder continuirlich oder in kurzen Unterbrechungen abgeführt werden. Der verhältnissmässig enge Durchmesser des Cylinders bei grösserer Höhe erleichtert diese Operation. Die Luft wird vorher noch abgekühlt. Im Anfange, wenn die Säuren noch concentrirt sind, bilden sich die höher nitrirten Produkte, später die weniger hoch nitrirten, die fractionirt abgeleitet werden können. Auch das Waschen erfolgt unter Anwendung von Luft. Das Nitroglycerin sinkt in dem Wasserbehälter zu Boden und wird aus letzterem in dem Maasse abgeführt, als oben in dem Wasserbehälter neue Mengen Nitroglycerin aus dem Mischungsgefässe hinzufliessen. Ebenso wird auch aus letzterem das gebildete Nitroglycerin in dem Maasse weg- und in das erste Waschgefäss geführt, als das unten durch die Brause einströmende Glycerin das Flüssigkeits-

volumen im Mischungsbehälter vermehrt. Die hierdurch erzielten Vortheile liegen auf der Hand. Es befindet sich stets eine verhältnissmässig nur geringe Menge Nitroglycerin in den Mischungs- und Waschbehältern, so dass eine etwaige Explosion lange nicht so verheerende Wirkungen anrichten kann, als dies bisher der Fall war. Ausserdem ist zur erhöhten Sicherheit der Arbeiter jedes Misch- und jedes Waschgefäss von dem anderen durch einen starken Erdwall getrennt. Die Arbeiter bewegen sich auf einer oberhalb der Gefässe angebrachten Laufbühne, von welcher aus sämmtliche an den Apparaten angebrachte Zu- und Abflusshähne gehandhabt werden. Es ist ferner eine Vorrichtung getroffen, um bei drohender Explosion die Mischungsgefässe sofort unter Wasser setzen und in einen Kanal entleeren zu können, während den Arbeitern in den meisten Fällen noch Zeit bleiben wird, über den Erdwall zu springen und so sich zu schützen. Ein weiterer wesentlicher Vorzug des Verfahrens beruht darauf, dass das Glycerin nicht wie bisher von oben, sondern von unten eingeführt wird. Denn das Glycerin ist ja bedeutend leichter als das Säuregemisch und wird deshalb, wenn es letzterem von oben zugeführt wird, auf demselben schwimmen. Von unten in das Säuregemisch eingeführt jedoch, wird das Glycerin vermöge seiner geringeren Schwere langsam durch die ganze Höhe des Säuregemisches emporsteigen. Die Mischung der Säure mit dem Glycerin wird aber durch das gleichzeitige Einleiten von comprimirter Luft eine noch vollständigere. In neuester Zeit ist diese innige Mischung noch dadurch vervollkommnet worden, dass aus Luft und Glycerin vor Eintritt in das Mischungsgefäss eine Emulsion gebildet wird, entweder durch den Strahl-Apparat oder durch Schlagen mit Luft. Die Emulsion tritt sodann unten in das Mischungsgefäss ein und wird durch neue Luft mit der Mischsäure durcheinander gerührt. Bei dieser feinen Zertheilung des Glycerins geht die Bildung von Nitroglycerin sehr rasch vor sich und wird die grösstmöglichste Ausbeute erzielt. Letztere ist schon bei den bisherigen Versuchen in grösserem Maasstabe und ohne Anwendung des emulsirten Glycerins im neuen Kurtz'schen Apparat auf 220 gesteigert worden, während sie nach dem bisherigen Verfahren nur 200 beträgt (Mowbray erhält nach seiner Methode angeblich 224) und theoretisch 246 betragen kann. Letzterer Werth ist mit emulsirtem Glycerin bei den jetzt stattgehabten kleinen Laboratoriumsversuchen nahe erreicht. Es soll demnächst geprüft werden, wie sich das Verfahren im Grossen stellt. —

B. C. Niederstadt[1]) (in Hamburg) veröffentlicht die Ergebnisse seiner Arbeit über Dynamit. Die verbreitetste Sorte von Dynamit ist bekanntlich das Nobel'sche Kieselguhr-Dynamit; dasselbe besteht aus 75 Proc. Nitroglycerin und 25 Proc. Kieselsäure. Es hat bei Verwendung in festem Gestein die 6 bis 7fache Kraft des Sprengpulvers.

---

1) B. C. Niederstadt, Dingl. Journ. 233 p. 75; Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 322.

Der gegrabene Kieselguhr[1]) ist wasserhaltig. Eine Sorte weisser Guhr ergab folgendes Resultat:

α) *Im Naturzustande*	
Unlösliche SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, $CaSO_4$ . .	15,43
Lösliche SiO_2	77,30
Wasser	7,27
	100,00

β) *Im wasserfreien Zustande*	
Unlösliche SiO_2 und Fe_2O_3 u. s. w.	16,64
Lösliche SiO_2	83,36
	100,00

Grüner Kieselguhr hatte folgende Zusammensetzung:

α) *Im Naturzustande*	
Unlösliche SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, $CaCO_3$ . .	10,97
Lösliche SiO_2	62,92
Organische Substanz	17,76
Wasser	8,35
	100,00

β) *Im wasserfreien Zustande*	
Unlösliche SiO_2 und Fe_2O_3	11,96
Lösliche SiO_2	68,67
Organische Substanz	19,37
	100,00

In einer dieser Sorten fand sich:

Eisenoxyd	0,70 Proc.
Calciumcarbonat	0,73 „
Thonerde	0,13 „

Die Infusorienerde wird vorerst in Flammöfen gebrannt, um organische Stoffe zu zerstören, das Wasser auszutreiben und sie zur Aufnahme einer grösseren Menge Nitroglycerin befähigter zu machen. Das Mengen mit den Aufsaugestoffen geschieht am sichersten durch Handarbeit in mit Blei oder Kautschuk gefütterten Holztrögen. Die Patronen werden den gewöhnlichen Bohrlochdurchmessern entsprechend in den Fabriken hergestellt. In grosser Vollkommenheit werden diese Dynamite seitens der Dynamit-Aktien-Gesellschaft in Hamburg angefertigt. Dieselbe liefert als stärkste Sorte Patronen mit 75 Proc. Nitroglycerin, die als Aufsaugungsmaterial Cellulose oder Kieselguhr zugleich enthalten. Die Bestimmung des Nitroglycerins wurde von dem Verf. stets mit Methylalkohol vorgenommen. Es wurden etwa 10 Grm. Dynamit verwendet und ein Extraktionsapparat für ätherische Flüssigkeiten nach Mohr's[2]) Princip construirt in Anwendung gebracht. Es gelingt selbst bei Anwendung einer noch grösseren Menge Dynamit nicht, die zugesetzten 75 Proc. bis auf 0,5 Proc. wieder zu erhalten, da mit der Operation ein grösserer Verlust Hand in Hand geht. Gleichzeitig findet auch eine Zersetzung des Nitroglycerins statt, da der Aus-

1) Jahresbericht 1856 p. 114, 119; 1869 p. 702, 703; 1870 p. 319; 1875 p. 573; 1876 p. 482 und 661.

2) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 354; 1871 p. 309; 1873 p. 336 und 339.

zug stets stark sauer reagirt. Die stärksten Dynamite hatten folgende Zusammensetzung:

Nitroglycerin .	75,63	74,26	74,94	73,16	74,64	72,05
Kieselguhr . .	24,16	24,92	24,78	26,35	24,33	27,43
Wasser . . .	0,21	0,82	0,28	0,49	1,03	0,52

Die schwächere Sorte Dynamit obiger Gesellschaft enthält etwa 50 Proc. Nitroglycerin, wie nachfolgende Analysen zeigen:

Nitroglycerin	50,62	47,92
Kieselguhr	48,49	50,78
Wasser	0,89	1,30

Rhexite bestehen aus Gemengen von 30 bis 65 Proc. Nitroglycerin mit Kalisalpeter, Kreide und Sägespänen; es wurden gefunden:

Nitroglycerin	66,12	64,95
Salpeter, Sägespäne . . .	33,18	34,85
Wasser	0,70	0,20

Dahin sind auch nach ihrer Zusammensetzung folgende Proben zu rechnen:

Nitroglycerin	67,99	Nitroglycerin	68,26
Kohle	22,89	Kohle	23,05
KNO_3	6,23	Gesammtsalze	7,59
$NaNO_3.NaCl$	0,48	Wasser	1,10
$Ca(NO_3)_2$	1,40		
Wasser	1,01		

Am Schlusse seiner Arbeit verbreitet sich der Verf. auch über den Sprenggummi[1]), den Lithofracteur[2]) und andere Sprengpräparate. —

Fil. Hess und Joh. Schwab[3]) stellten eine Reihe von Versuchen an über den Einfluss der Art des Kieselguhrs auf die Wirksamkeit des Dynamites. Man hat bisher nicht geglaubt, der mechanischen Struktur eines gänzlich indifferenten und die Explosionsvorgänge chemisch nicht beeinflussenden Aufsaugemittels, wie der Kieselguhr ist, einen Einfluss auf den Nutzeffekt der Nitroglycerin-Pulver zuschreiben zu dürfen. Das eigenthümliche comparative Verhalten zweier Sorten von Kieselguhr-Dynamit, wie es bei Versuchen zur Ermittlung eines Brisanzmessers für brisante Sprengmittel beobachtet wurde, veranlasste, die ursächlichen Umstände näher ins Auge zu fassen. Es lagen zwei Dynamitproben von der Firma Nobel & Co. vor, deren eine im Jahre 1872 von der Fabrik zu Zamky, die andere im Jahre 1876 von der Fabrik bei Pressburg eingeliefert worden war. Aus jeder dieser Proben wurden Patronen in cylindrischen Weissblechbüchsen mit je 17 Grm. Ladung erzeugt und diese Patronen jeweilig gegen die oberen Stirnseiten von Bleisäulen befestigt, deren jede aus zwei aufeinander gesetzten Bleicylindern von je 20 Millim. Höhe und

1) Jahresbericht 1878 p. 452.
2) Jahresbericht 1877 p. 385, 387 und 390.
3) Fil. Hess und Joh. Schwab, Mittheilungen über Gegenstände des [Art]illerie- und Genie-Wesens 1879 (eingesendet den 5. März 1879).

31 Millim. Durchmesser bestand und mit der untern Stirnfläche auf einer Gusseisenplatte aufsass. Die durch Kapsel mit je 1 Grm. Knall-Quecksilberfüllung zur Explosion zu bringenden Patronen sassen nicht direkt auf der oberen Stirnfläche der Bleisäulen auf, sondern waren von dieser jeweilig durch ein kreisrundes Plättchen aus Bessemerstahl von 3,5 Millim. Dicke getrennt. Die Haupteffekte der Explosionen bestanden in gut messbaren Stauchungen der Bleisäulen, welche sich von ihrer vor der Explosion besessenen Höhe von 40 Millim. auf die nachstehend verzeichneten Grösse reducirt fanden:

1) *Bei sechs Schüssen mit Dynamit vom Jahre 1872:*

27,8 Millim.
28,2 „
27,6 „
27,2 „
27,4 „
27,8 „
} Mittelwerth 27,67 Millim.

2) *Bei sechs Schüssen mit Dynamit vom Jahre 1876:*

26,5 Millim.
26,6 „
26,3 „
26,1 „
26,8 „
25,7 „
} Mittelwerth 26,33 Millim.

Das Dynamit vom Jahre 1876 zeigte demnach eine wesentlich höhere Brisanz als jenes vom Jahre 1872. Die chemische Untersuchung der beiden Dynamite ergab:

Dynamit von 1872.

Nitroglycerin	70,8 Proc.
Kieselguhr	28,2 „
Wasser	1,0 „

Stickstoffgehalt des Nitroglycerins in drei Bestimmungen nach der Methode von Dumas gefunden in Procenten:

I	II	III	Mittel
16,13	16,12	16,12	16,12

Dynamit von 1876.

Nitroglycerin	70,08 Proc.
Kieselguhr	28,82 „
Wasser	1,10 „

Stickstoffgehalt des Nitroglycerins nach der Methode von Dumas gefunden in Procenten:

I	II	Mittel
15,72	15,65	15,68

Nach den vorstehenden analytischen Daten wäre zunächst anzunehmen, dass, weil die Zusammensetzung beider Dynamite nicht wesentlich differirt und weil auch die Differenz in den Stickstoffgehalten der beiden Nitroglycerine keine sehr beträchtliche ist, diese beiden Lieferungen von Dynamit auch nahezu die gleiche Brisanz an den Tag legen würden. Wenn nun trotzdem ein erheblicher Unterschied in der Wirkung und zwar gerade zu Gunsten des Dynamites vom Jahre 1876

gefunden wurde, welches etwas weniger Nitroglycerin und dieses mit einem etwas geringeren Stickstoffgehalte besitzt als das Dynamit von 1872, so musste der Grund hievon in der Struktur der Kieselguhr gesucht werden, welche thatsächlich in der vielfältigsten Weise variirt. Während der (die) Guhr von 1876 zum grössten Theile aus langröhrigen, gut erhaltenen Baccillarien besteht, enthält der Guhr von 1872 beinahe nur Fragmente dieser röhrenförmigen Diatomeen, dagegen in grosser Menge die schiffchenförmigen Pleurosygmen und räderförmigen Dyktiocheen neben zahlreichen Quarzkörnchen. Wie bekannt, saugen aber die langen Baccillarien-Röhrchen das Nitroglycerin weit besser auf, als die kurzen Capillargänge der beiden anderen Formen. Im Dynamite von 1876, welches auch trocken pulverig erscheint, ist daher jedes Nitroglycerin-Tröpfchen aufgesaugt, so zu sagen in einer kleinen Tonne verpackt und erfährt bei der Explosion einen ersten Widerstand, der die Brisanz des Dynamites steigert. Im Dynamite von 1872, das viel fettiger anzusehen und anzufühlen ist, blieb ein Theil des Nitroglycerins unaufgesaugt, wirkt also unverdämmt und bewirkt so eine geringere Brisanz des Sprengmittels. Daraus folgt also, dass man nicht blos aus Sicherheits-Rücksichten Ursache hat, überfette Nitroglycerin-Pulver zu vermeiden. In ihnen wirkt auch das Nitroglycerin unter ungünstigeren physikalischen Bedingungen und leistet nicht das Maximum des zu erreichenden Explosions-Effektes. —

Moritz Freitag[1]) (in Bonn) analysirte Dynamit- und Nitroglycerinproben der Rheinischen Dynamitfabrik in Opladen. Das Nitroglycerin wurde ohne jede vorbereitende Operation, insbesondere ohne vorher getrocknet zu werden, wie es übergeben worden war, analysirt. Der Dynamit wurde mit Aether extrahirt, filtrirt, der Aether verdunstet und dann das Nitroglycerin bei 100° C. vollkommen getrocknet, wobei eine zwar schwache, aber doch nachweisbare Verdunstung eintritt. Die Bestimmung des Stickstoffs wurde einmal nach der verbesserten Dumas'schen Methode direkt ausgeführt, nachdem durch eine grosse Reihe von Vorversuchen die nothwendigen Modifikationen für diese so leicht explodirende Substanz ermittelt wurden, die Zersetzung und Reduktion langsam und regelmässig stattfinden zu lassen. Demnächst gelang es endlich, von beiden Proben je drei hinreichend übereinstimmende Analysen zu erhalten und waren die Ergebnisse derselben folgende:

Es fanden sich bei	Probe 1	Probe 2	Probe 3	im Mittel
im übergebenen Nitroglycerin	18,33 Proc.	18,22 Proc.	18,17 Proc.	18,24 Proc. Stickstoff
im Nitroglycerin des Dynamit	18,39 „	18,31 „	18,25 „	18,32 „ „

Diese Resultate stimmten so gut überein, dass danach beide Nitroglycerine als identisch und im Durchschnitt mit einem Stickstoffgehalt

1) Von der Rheinischen Dynamitfabrik in Opladen am 25. December 1878 eingesendet.

von 18,28 Proc. sich erweisen. Zur Controle wurde das dem Verf. übergebene Nitroglycerin noch auf andere Weise auf den Gehalt an Stickstoff geprüft. Es wurde die abgewogene Menge des Nitroglycerins (zwischen 0,5 und 1 Grm.) in Alkohol gelöst, dann durch alkoholische Kalilauge zersetzt, wobei sich salpetersaures Kali und Glycerin bilden. Demnächst wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, in einen Destillirkolben mit reiner Natronlauge und Aluminium gebracht und das hierbei entstehende Ammoniak abdestillirt und in bekannter Weise bestimmt. Bei aller Vorsicht erhielt der Verf. auf diesem Wege nur zwischen 16,4 und 16,8 Proc. Stickstoff. Diese Differenz von mehr als $1^1/_2$ Proc. Stickstoff erforderte einerseits auch die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes im Nitroglycerin und anderseits die Prüfung, ob Nitroglycerin durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung sich glatt und vollständig in salpetersaures Kali und in Glycerin zersetzt. Die Untersuchung des Nitroglycerins auf den Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt ist mit noch grösseren Schwierigkeiten verknüpft als die des Stickstoffes, weil hierbei explosionsartige Zersetzungen leichter eintreten, als in dem mit Kohlensäure gefüllten Rohr. Drei hinreichend übereinstimmende Analysen ergaben in:

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	im Mittel
Kohlenstoff	16,37 Proc.	16,30 Proc.	15,88 Proc.	16,18 Proc.
Wasserstoff	2,45 „	2,30 „	2,10 „	2,28 „

Da der theoretischen Formel des Trinitroglycerins $C_3{}^{H_5}_{(NO_2)_3}O_3$ entsprechend sich finden

Kohlenstoff	15,86 Proc.
Wasserstoff	2,20 „
Stickstoff	18,50 „
Sauerstoff	63,44 „

so ergiebt sich die nach der verbesserten Dumas'schen Methode ermittelte Zahl des Stickstoffes als die richtige, und besteht daher das untersuchte Nitroglycerin aus:

Kohlenstoff	16,18 Proc.
Wasserstoff	2,28 „
Stickstoff	18,28 „
Sauerstoff	63,26 „

Hieraus berechnet sich weiter, dass die untersuchte Substanz zwar kein reines Trinitroglycerin ist, dass jedoch das überschiessende Glycerin nur zwischen 1 und $1^1/_2$ Proc. beträgt. Endlich war es erforderlich zu ermitteln, warum die andere Methode der Stickstoffbestimmung zu niedrige Resultate ergab. Wenn die Zersetzung des Nitroglycerins durch alkoholische Kalilauge in einem Destillirkolben ausgeführt und dann der Alkohol vorsichtig abdestillirt wurde, so enthielt das Destillat 0,5 bis 0,75 Proc. der angewandten Substanz Stickstoff in Form von Ammoniak oder einer ähnlichen basenartigen Verbindung, je nachdem die Zersetzung stürmischer oder langsamer verlief, was darauf schliessen

lässt, dass schon bei der Zersetzung des Nitroglycerins eine Reduktion stattfindet. Wenn der Verf. aber auch in demselben Destillirkolben die Zersetzung, die Abdestillation des Alkohols und die Reduktion durch Aluminium vornahm und sämmtliches Destillat zusammen auf den Gehalt von Ammoniak resp. Stickstoff scharf titrirte, so erhielt er doch nur 17,4 bis 17,6 Proc. der angewandten Substanz an Stickstoff. Verf. behält sich vor, die Ursache dieser auffallenden Erscheinung weiter zu begründen, spricht sich aber vorläufig dahin aus, dass die Methode der Umwandlung des Nitroglycerins durch alkoholische Kalilauge behufs Bestimmung des Stickstoffes nicht brauchbar ist, weil dieselbe zu niedrige Resultate giebt. Die Fabrik in Opladen fügt der gutachtlichen Aeusserung Freitag's Folgendes bei: Es ist bekannt, dass die Menge der Explosionsgase in direktem Zusammenhange steht mit der Anzahl der Nitrogruppen (dem Procentgehalte der Nitroglycerine an Stickstoff), dass also Nitroglycerin diesem Stickstoffgehalte entsprechend bei der Zersetzung Gasmengen entwickelt und wirkt. Nach der Formel $C_3H_5O_3(NO_2)_3$ berechnet sich der theoretische Stickstoffgehalt von Trinitroglycerin auf 18,50. Ein bei der Fabrikation im Grossen praktisch erreichter Gehalt von 18,28 dürfte wol nicht als übertroffen nachzuweisen sein, weil bei der Massendarstellung die Bildung von Mononitroglycerin mit 10,22 und Binitroglycerin mit 15,39 theoretischen Stickstoffgehaltes einstweilen wenigstens nicht ganz vollständig zu vermeiden ist. Es darf daher behauptet werden, dass das mit 18,28 Stickstoffgehalt zur Fabrikation von Dynamit verwandte Nitroglycerin der Rheinischen Dynamitfabrik ein sehr reines Präparat ist, dem die mit heutigen Mitteln zu erreichende höchste Wirkungskraft innewohnen muss. — Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit des Dynamits empfiehlt Drerup[1]) folgende von jedem Arbeiter auszuführende Qualitätsprobe. Man stellt zwei kleine massive Bleicylinder auf einander, legt auf den Querschnitt des oberen eine eiserne Scheibe und auf diese eine mit einem abgewogenen Dynamit-Quantum gefüllte Blechhülse, bringt letztere dann mit Hülfe einer Zündschnur zur Explosion und beurtheilt aus dem Grade des Stauchens, den insbesondere der obere Cylinder erleidet, die Qualität des Dynamits. Bei gutem Dynamit zeigt sich der obere Rand des Bleis pilzartig nach unten gebogen, bei schlechtem nur etwas breitgeschlagen. Es ist für die Zulässigkeit des Vergleichs der auf solche Weise erlangten Ergebnisse wesentlich, dass alle Cylinder von demselben Gusse, auf gleiche Dicke abgedreht und von derselben Höhe sind. Auch Eisenplättchen und Blechhülsen sollen möglichst gleiche Beschaffenheit zeigen und müssen die Versuche bei constant bleibendem Barometerstand, daher in rascher Folge hintereinander angestellt werden. Wegen der Einzelheiten der Versuchsweise sei auf den Bericht, der experimentelle Daten mittheilt, selbst verwiesen. —

1) Drerup, Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1878 p. 373; Chem. Industrie 1878 Nr. 12 p. 411.

Fil. Hess[1]) (Hauptmann des Genie-Stabes in Wien) berichtet über Versuche mit Brisanzmessern in Oesterreich. Aus seinen Versuchen glaubt der Verf. zu den folgenden, das Kieselguhr-Dynamit in erster Linie, weiters aber auch in gewissem Grade alle anderen, aus Sprengöl und einem Aufsaugekörper gebildeten Nitroglycerin-Pulver betreffenden Schlüssen gelangen zu können: 1. Die Sprengwirkung von freiliegend (unverdämmt) zur Detonation gebrachtem Dynamite, ist bei gegebenem Ladungsgewichte nicht nur von dem Nitroglycerin-Gehalte, sondern auch von der Beschaffenheit der Kieselguhr in hohem Grade abhängig. 2. Mit der Zunahme des Nitroglycerin-Gehaltes steigt die Sprengwirkung des freiliegend detonirten Dynamits nur bis zu einem gewissen Grade, welcher — wie es scheint — durch die Saugfähigkeit der Kieselguhr näher präcisirt wird. Ist nämlich der Sättigungspunkt der Kieselguhr für die Aufsaugung des Nitroglycerins überschritten, so dass ein gewisser Ueberschuss von freiem (unaufgesaugtem) Sprengöle sich in dem Präparate befindet, so nimmt mit weiterem Zusatze von Sprengöl die Sprengwirkung des Dynamits nicht mehr zu, sondern ab. 3. Ein aus einer gegebenen Kieselguhr erzeugtes Dynamit zeigt sonach dann das Maximum der Sprengwirkung, wenn die Kieselguhr eben mit Nitroglycerin gesättigt ist. Aus Kieselguhr kann man demnach auch ein um so kräftigeres Dynamit herstellen, je besser die Guhr saugt. Die Menge von Nitroglycerin, welche von den durch die Firma Nobel im Allgemeinen zur Dynamit-Fabrikation angewendeten Kieselguhr-Sorten vollständig aufgesaugt werden kann, drückt sich für die Gewichtseinheit der Kieselguhr durch Zahlenwerthe aus, welche sich zwischen $\frac{68}{32}$ und $\frac{76}{24}$ bewegen. 4. Flüssiges Sprengöl wirkt, ohne Verdämmung zur Explosion gebracht, schwächer als die gleiche Gewichtsmenge Kieselguhr-Dynamit mit Gehalten zwischen 76 Proc. und 66 Proc., und entspricht in der Sprengwirkung etwa einem Kieselguhr-Dynamit von nur 60 Proc. Nitroglycerin-Gehalt. 5. Die Sprengwirkung der in den Depôts der k. k. Genietruppe lagernden Dynamite zeigt nach den einzelnen Partien mitunter selbst bedeutende Differenzen. Die Länge der Deponirung des Dynamits aber hat auf die Herabsetzung der Wirksamkeit des Präparates, wenigstens auf ein Decennium hin, keinen messbaren Einfluss. —

Mit Lignose, dem von Baron v. Trützschler-Falkenstein in Müggelsheim bei Köpenik erfundenen Sprengmittel (mit Nitroglycerin präparirte Holzfaser)[2]), das jetzt von der oberschlesischen Gesellschaft für Fabrikation von Lignose in Kruppamühle fabricirt wird, sind auf der Steinkohlengrube verein. Mathilde in Oberschlesien weitere Versuche[3])

1) Fil. Hess, Mittheil. über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens 1879 (vom Verf. eingesendet den 6. August 1879).

2) Jahresbericht 1875 p. 532.

3) Preuss. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1878; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 107.

angestellt worden. Es soll sich dabei ergeben haben, dass beim Gebrauch dieses Sprengmittels die Gefährlichkeit der Schiessarbeit eine geringere ist und dass die entstehenden Gase weniger belästigend wirken, als bei Anwendung anderer Sprengmittel und jedenfalls wird dem in Oberschlesien üblichen Handel der Arbeiter mit Sprengmaterialien bei der Unverkäuflichkeit der Lignose wesentlich gesteuert. Die Empfindlichkeit der Lignose gegen Nässe haben die Fabrikanten mit Erfolg durch starke Compression der Patronen und durch Eintauchen derselben in flüssiges Stearin zu beseitigen gesucht; derartig präparirte Patronen lassen sich durch starke Zündhütchen sogar bei Wasserbesatz zur Explosion bringen. Gegenwärtig soll namentlich festgestellt werden, welcher Grad der Pressung die Lignose zu Sprengungen in der Kohle am meisten geeignet macht, da die Wirkung sehr stark comprimirter Lignose eine allzuheftige, demnach die Zertrümmerung der Kohle eine sehr grosse ist. — Elisée Cotte[1]) liess sich die Darstellung von Explosivstoffen patentiren (E. P. Nr. 3119 v. 7. Aug. 1878). Der Rohstoff für diese Explosivkörper ist gewöhnliches Stroh. Dasselbe wird zunächst durch Kochen mit Sodalösung desintegrirt und entfettet. Die Faser wird dann zerkleinert und gewaschen. Mittelst einer Papiermaschine werden Blätter geformt, die in kleine Stücke von 3 Quadratmillim. zerstückelt werden. Diese werden der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ausgesetzt. Die so hergestellte Nitrocellulose soll sehr dauerhaft sein, was der Erfinder der Gegenwart von Kieselsäure in dem Stroh zuschreibt. Die Nitrocellulose-Stückchen werden dann in eine Lösung von Salpeter gebracht, welche Dextrin und Holzkohle enthält. Durch Abänderung der Mengenverhältnisse lassen sich verschiedene Sorten Spreng- und Jagdpulver erzeugen. Wird die feuchte Nitrocellulose unter Zusatz von 2 Proc. Soda zermahlen und dann mit Nitroglycerin gemischt, so wird ein äusserst energisches Sprengmittel gebildet. Die Mischung mit 50 Proc. Nitroglycerin nennt der Patentinhaber Paleïn. Dieselbe soll vor Schiessbaumwolle und Dynamit den Vorzug grösserer Stabilität und Billigkeit voraus haben. — Ein ganz ähnliches Patent liess sich Lanfrey[2]) (E. P.) ertheilen. — Als Rohmaterial für Schiessbaumwolle wurde bisher Baumwolle oder andere Cellulose in unzerkleinertem oder einem durch Zerreissung bewirkten unvollkommen zerkleinerten Zustande verwendet. Diese Form des Rohmaterials hatte aber den Uebelstand, dass die Nitrirung eine unvollständige ist, so dass selbst in der besten englischen Schiesswolle mehrere Procente unveränderter Cellulose nachweisbar sind; weiter wird auch die Waschung und Neutralisirung durch die grobe Form des Rohstoffes erschwert, und endlich lässt der grobe Stoff nur eine ungenügende Comprimirung der fertigen Waare und damit eine relativ geringe Kraftconcentration zu.

1) Elisée Cotte, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1735; Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 322.

2) Lanfrey, Chem. Zeit. 1879 Nr. 33 p. 463; Industrie-Blätter 1879 Nr. 30 p. 275.

Diese Nachtheile werden nun durch ein Verfahren beseitigt, auf welches die Dynamit-Aktien-Gesellschaft, vormals Alfred Nobel & Co.[1]) (in Hamburg) ein Patent (D. R. P.) sich ertheilen liess, und welches darin besteht, dass die Cellulose vor ihrer Nitrirung in eine mehlfeine gleichförmige Masse verwandelt wird. Zu diesem Zweck wird die Pflanzenfaser entweder mit verdünnter Schwefelsäure von 40 bis 45° B. einige Zeit getränkt, deren Dauer mit der Art der Pflanzenfaser sich ändert, und dann in Wasser vollkommen ausgewaschen und getrocknet, oder mit einer schwachsauren Flüssigkeit, Wasser mit 5 Proc. Schwefelsäure, getränkt, bis auf 100° erhitzt, und während einiger Zeit in dieser Temperatur erhalten, oder in einem Gemisch von Schwefelsäure und Wasser gelöst und durch Zumischen von Wasser gefällt und getrocknet. Die nach einer dieser Methoden behandelte Cellulose zerfällt nach dem Trocknen in ein mehlfeines Pulver. Statt der Schwefelsäure kann auch eine Chlorzinklösung verwendet werden. Das gewonnene Pulver wird in gleicher Weise zur Schiesswolle verarbeitet, wie dies nach den bekannten Methoden von Abel und von Lenk bisher mit dem nur zerrissenen Rohmaterial geschah. Die Thatsache, dass nach obigem behandelte Cellulose zu Pulver zerfällt, ist allerdings eine bekannte, dagegen ist die Verwendung dieses Produkts zur Darstellung von Schiesswolle neu und besitzt den Vorzug, ein kräftigeres Explosionspräparat zu liefern, da sowol durch die vollständigere Nitrirung, wie die kräftigere Compression eine grössere Kraftconcentration ermöglicht wird. — A. Girard[2]) hat gefunden, dass die Hydrocellulose[3]) in demselben Grade wie die Cellulose, von der sie derivirt, die Eigenschaft besitzt, in Pyroxylin überzugehen. Das aus Hydrocellulose erhaltene Pyroxylin ist zerreiblich und lässt sich demnach leicht als Pulver darstellen. — Im Laboratorium von H. Deville (an der *Ecole normale* zu Paris) wurden Versuche angestellt über die explosiven Eigenschaften eines Gemisches von Schiessbaumwolle und Ammonnitrat. Dabei ereignete sich am 23. December 1878[4]) ein Unglücksfall, welcher dem Experimentator Zédé den rechten Schenkel zerschmetterte. — Sarrau und Veille[5]) führten Untersuchungen aus über die Verbrennung von Schiessbaumwolle in geschlossenen Gefässen, wobei sie fanden, dass die unter schwachem Druck erfolgende Verbrennung neben Bildung von Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff und Wasserdampf zur Entstehung von viel Kohlensäure Veranlassung giebt, wogegen bei der Verbrennung unter sehr starkem Druck ein Theil der Kohlensäure dabei

---

1) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 171; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 712; Chem. Zeit. 1879 Nr. 16 p. 197; Dingl. Journ. 232 p. 188.

2) A. Girard, Monit. scientif. 1879 Nr. 453 p. 958.

3) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 1066.

4) Weitere Details siehe Monit. scientif. 1879 Nr. 446 p. 135.

5) Sarrau und Veille, Compt. rend. LXXXIX p. 169; Monit. scientif. 1879 Nr. 453 p. 958; Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 322.

in Kohlenoxyd übergeht. — E. Schering[1]) (in Berlin) erhielt auf die Herstellung einer Celloidin genannten Masse zur Bereitung von Collodium, welche weder explosiv noch selbstentzündlich ist, ein Patent (D. R. P. Nr. 2660 vom 7. April 1878). In Aether-Alkohol gelöste Collodiumwolle (Celloidin) wird in einem besondern Filtrirapparate klar filtrirt und soweit eingedampft, dass die dickflüssige Masse warm in Formen gegossen werden kann. Die leimartige Masse wird dann in Tafeln von bestimmtem Gehalt an Celloidin zerschnitten. Sie enthält nur eine Spur Alkohol, hat ihre Explosionsfähigkeit vollkommen verloren und ist in Aether-Alkohol leicht und klar löslich. — Ferner bereitet Schering[2]) reine Nitrocellulose zur Herstellung von Collodium (E. P. Nr. 4771 v. 27. Dec. 1877), indem er das Pyroxylin von einer äusserst hartnäckig anhaftenden sauern Verbindung, die durch Abwaschen mit Wasser nicht zu entfernen ist, durch Behandlung mit wässriger schwefliger Säure befreit. —

Fowler[3]) (in Westfield) nahm auf einen Sprengstoff ein (U. St. P. Nr. 200272) Patent. Ammonnitrat, welches für sich allein die Neigung zeigt, zu zerfliessen und auch für manche Zwecke zu kostspielig ist, wird in Verbindung mit wasserfreiem Natriumsulfat (nicht neu! D. Red.), ferner einem explosiblen Körper mit oder ohne Holzkohle oder einem sonstigen festen kohlenstoffhaltigen Material angewandt. 66 Thle. Ammonsulfat löst man in dem gleichen Gewicht Wasser und 85 Thle. Natriumnitrat in der Hälfte seines Gewichtes Wasser, giesst dann die beiden Lösungen zusammen und kocht, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 115° C. steigt. Man erwärmt nun die Flüssigkeit allmälig bis 175° C., indem man, so oft als es nöthig wird, den Niederschlag von Natriumsulfat entfernt. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einem harten Kuchen, der aus etwa 70 bis 80 Thln. Ammonnitrat und 20 bis 30 Thln. wasserfreiem Natriumsulfat besteht und nur wenig hygroskopisch ist. Zur Darstellung des Sprengstoffes verwendet der Patentinhaber 75 Thle. dieses Kuchens, 20 Thle. Nitroglycerin und etwa 5 Thle Holzkohle. — S. Egbert Judson[4]) (in San Francisco) liess sich die Darstellung eines neuen Explosivstoffs patentiren (D. R. P. Nr. 6064 v. 26. Juli 1878). Explosivstoffe, die aus gaserzeugenden Körpern (Nitraten und Kohle) und Nitroglycerin bestehen, bedurften bisher von letzterm einer grossen Menge (30—40 Proc.), da ein geringerer Gehalt daran wegen vollständiger Aufsaugung die Explosibilität verhinderte. Auch die Hygroskopicität der Nitrate war

1) E. Schering, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 18; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 310; Dingl. Journ. 232 p. 192; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 85.

2) Chem. Industrie 1878 Nr. 11 p. 368; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 310; Dingl. Journ. 231 p. 94.

3) Fowler, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 26 p. 232; Chem. Zeit. 1879 Nr. 19 p. 239.

4) S. Egbert Judson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1223.

ein Hemmnis. Der Patentträger überzieht nun die Pulvertheilchen mit einem Firniss, welcher jene nicht nur vor Feuchtigkeit schützt, sondern auch eine ganz dünne Schicht Nitroglycerin festhält. Letzteres macht infolge des vollkommenen Zusammenhangs, in welchem es die ganze Masse durchsetzt, diese explosionsfähig. Man schmilzt z. B. 19 Thle. Schwefel, 3 Thle. Harz und 2 Thle. Asphalt. Diese Körper bilden den Firniss. Dann wird allmälig ein Pulver von 70 Thln. Natriumnitrat und 10 Thln. Anthracit hinzugefügt und unter sorgfältiger Beobachtung der Temperatur so lange umgerührt, bis unter allmäliger Abkühlung die Körner nicht mehr aneinanderhaften. Dann wird die trockene Masse mit nur 1—3 Proc. Nitroglycerin versetzt und bildet einen kräftigen Explosivstoff. — Berthelot [1]) ermittelte die Zusammensetzung einer Kohle von reiner Cellulose. Verf. gelangte in den Besitz einer Kohle, welche in der Pulverfabrik von Toulouse aus jungen Faulbaumzweigen, die reich an Mark waren, in der gewöhnlichen Weise, d. h. unter Abschluss der Luft, bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, hergestellt war. Es erschien von Interesse, diese Markkohle zu prüfen; denn das Mark besteht aus reiner Cellulose und ist frei von der incrustirenden Substanz des Holzes; ferner muss wegen seiner centralen Lage seine pyrogene Zersetzung ohne Mitwirkung der Luft und der in den Destillationsapparaten entstandenen sekundären gasförmigen Zersetzungsprodukte vor sich gegangen sein. Es wurden solche Kohlenstücke ausgewählt, in denen das Mark möglichst dick war, und dieses von der Rinde sorgfältig getrennt. Die Analyse ergab: Wasser, bei 100° entweichend, 9,0 Proc.; Asche 3,5 Proc.; Zusammensetzung der Trockensubstanz 73,9 C (incl. des C der Asche), 2,2 H, 2,1 K, 21,8 O. Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel $C_{240}H_{43}KO_{34}$ berechnen (Alte Formeln), welche indess nur dazu dienen soll, die Zusammensetzung zu veranschaulichen. Vergleicht man sie mit der Formel der Cellulose $C_{240}H_{200}O_{200}$, so sieht man, dass bei der Verkohlung nicht allein Wasser, sondern auch Wasserstoff weggegangen ist, was der Bildung von Methan C_2H_4, Aceton $C_6H_6O_2$, und ähnlicher pyrogener Produkte entspricht. Bemerkenswerth ist der hohe Sauerstoffgehalt der Kohle in Anbetracht ihrer physikalischen Eigenschaften. Es liegen hier jedenfalls Kohlenstoffverbindungen von sehr hohem Aequivalent vor, die aber wegen ihrer Unlöslichkeit und ihres amorphen Zustandes eine nähere Untersuchung nicht gestatten. —

O. H. [2]) (in Wien) verbreitet sich über eine Anzahl von Sprengmitteln (Diorexin, Azotin, Petrolin, Johnit, Carbazotin). Auch über das Nitrolin liegen wieder [3]) Mittheilungen vor. Endlich bringt Dingler's Journal [4]) eine Anzahl patentirter und nicht patentirter Vorschriften zur

1) Berthelot, Annal. de chim. et de phys. (5) XVII p. 139; Chem. Centralbl. 1879 p. 466.
2) Dingl. Journ. 232 p. 188.
3) O. H., Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 6 p. 50.
4) Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 5 p. 44; 14 p. 123.

Herstellung von Sprengstoffen. — Nobel und Abel[1]) setzten ihre Untersuchung über die Verbrennung des Pulvers fort. In einer früheren Abhandlung ist von den Verfassern bereits gezeigt worden, dass bei der Verbrennung des Pulvers in verschlossenen Gefässen stets erhebliche Quantitäten von Kaliumthiosulfat sich bildete; diese Thatsache ist nun neuerdings durch eine Reihe über verschiedene Pulversorten sich erstreckende Untersuchungen von Neuem bestätigt und gezeigt worden, dass der grössere Theil des im Explosionsrückstand nachgewiesenen Thiosulfates entweder als erstes oder auch zweites Bildungsprodukt der Pulververbrennung aufzufassen ist. Bezüglich der weiteren höchst interessanten Versuchsergebnisse dieser Arbeit, die sich insbesondere noch mit der Ermittelung der von verschiedenen Pulversorten bei explosiver Verbrennung entwickelnden Wärmemenge und Temperaturhöhe befasst, möge auf die Abhandlung selbst verwiesen sein. —

Nach einer Notiz von G. Langbein[2]) (in San Juan, Peru) verwendet man bei der Salpetergewinnung in Peru zum Sprengen der bis unter die salpeterhaltiges Rohmaterial führende Schicht getriebenen Bohrlöcher, deren Tiefe von 1—8 Meter variirt, ohne Ausnahme ein Sprengpulver, welches mit salpetersaurem Natron in den Siedereien selbst dargestellt wird. Er fand, dass ein Pulver von folgender Zusammensetzung sich für diesen Zweck als das beste erwies:

Natriumnitrat	100 Th.
Schwefel	9 „
Weidenkohle (aus Chile, 3 Proc. Asche) .	28 „

Abel[3]) lieferte Beiträge zur Kenntniss der neueren explosiven Körper (Nitroglycerin und Dynamit, comprimirte Schiessbaumwolle und Sprenggummi). Leider gestattet die interessante Abhandlung keinen Auszug. — Die Anwendung von Campher (und Camphenen) bei der Darstellung von Sprengstoffen zur Verminderung ihrer Explosibilität liess sich die *Dynamit-Act.-Gesellschaft*[4]) (in Hamburg) patentiren (D. R. P. Nr. 5528 vom 2. Juli 1878). Campher, sowie Gemische von Camphenen (Terpin, Terpentinöl etc.) vermindern besonders bei solchen Stoffen, wie z. B. Nitroglycerin, in denen Campher sich löst, sehr bedeutend die Explosionsgefahr, ohne die Kraft des Sprengmittels erheblich zu verändern. Die Grösse des Zusatzes schwankt nach dem gewünschten Grade der Herabsetzung der Explosibilität zwischen 0 und 10 Proc., kann aber ausnahmsweise bis 30 Proc. be-

1) Nobel und Abel, Compt. rend. LXXXIX p. 155 und 192; Monit. scientif. 1879 Nr. 453 p. 958; Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 322.

2) Originalmittheilung (vom November 1878).

3) Abel, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1012 p. 165; 1013 p. 177; 1014 p. 187; 1015 p. 198; 1016 p. 209 (in Uebersetzung Monit. scientif. 1879 Nr. 454 p. 1057—1076).

4) Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 29 p. 259.

tragen. — N. Sokoloff[1]) macht Mittheilungen über die Darstellung und Explosionsbedingungen des Nitromannits. Die Explosion kann durch Knallquecksilber, Diazobenzolnitrat, Kaliumpikrat oder Kaliumchlorat bewirkt werden. — John Edm. Hütter[2]) (in Düsseldorf) mischt zur Herstellung einer Sprengmasse (D. R. P. Nr. 3867 vom 27. Juni 1878) fein gepulverte Schiessbaumwolle und Bariumnitrat. Faserige Schiessbaumwolle wird erst zwischen schweren Walzen zermalmt und dann in einem Mühlgange zermahlen. Die Masse wird dann bei 90° mit alkalischem Wasser, welches durch einen Luftstrom agitirt wird, gewaschen und dann in Centrifugen getrocknet, mit dem gleichen Gewicht Bariumnitrat gemischt und in Patronen gepresst. — Th. S. Huntley und R. W. Kessel[3]) (in Cardiff) stellen einen plastischen, angeblich wasserdichten Explosivstoff durch Vermischen von etwa 75 Nitroglycerin mit 25 gebranntem Gyps her. —

Nicolaus Engels[4]) theilte der Redaktion des Jahresberichts die wahre Zusammensetzung des Lithofracteurs und des Brainspulvers mit:

α) *Lithofracteur* besteht aus:

12—14,0	Proc.	salpetersaurem Baryt,
1— 2,0	„	Braunstein,
2— 2	„	doppelt-kohlens. Natron,
2— 2,8	„	präparirtem Sägemehl,
0— 0,2	„	Harz,
2— 2,0	„	Schwefelblüthe,
3— 3,0	„	Holzkohle,
1— 1,0	„	Kleie,
22—17,5	„	Infusorienerde,
55—55,5	„	Nitroglycerin
100—100,0	Proc.	

Der zuerst angegebene Satz wird am meisten gebraucht.

β) *Brainspulver* besteht aus:

18	Proc.	chlorsaurem Kali,
18	„	salpetersaurem Kali,
12	„	gemahlener Holzkohle,
12	„	Holzmehl,
40	„	Nitroglycerin
100	Proc.	

Nach Abel[5]) betrug die Produktion an Dynamit

1867	11 Tonnen	(220 Ctr.)
1872	1350 „	(27,000 Ctr.)
1878	6140 „	(122,800 Ctr.)

1) N. Sokoloff, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 688, 698; Chem. Centralbl. 1879 p. 374.

2) John Edm. Hütter, Industriezeit. 1879 p. 121; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 208; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 50; Chem. Zeit. 1879 Nr. 9 p. 96; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 20 p. 175; Dingl. Journ. 232 p. 188; Chem. Centralbl. 1879 p. 448.

3) Th. S. Huntley und R. W. Kessel, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 27 p. 244; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 170; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 860.

4) Eingelaufen bei der Redaktion den 23. Oktober 1879.

5) Vergl. Monit. scientif. 1879 Nr. 454 p. 1076.

Es giebt im Ganzen 15 Dynamitfabriken, welche unter Nobel's specieller Aufsicht arbeiten und ausserdem 6 oder 7 Fabriken, in denen man Dynamit oder ähnliche Präparate darstellt. —

Gebrannten Kalk für Sprengzwecke will Ch. Edw. Hughes[1]) (in Lhangollen) anstatt Sprengpulver in Kohlengruben anwenden und zwar in der Weise, dass er in die Bohrlöcher Patronen aus ungelöschtem Kalk bringt und diesen alsdann löscht. —

Als Löschmittel bei Schornsteinbränden wird seit einiger Zeit in Paris ein von Quequet[2]) angegebenes Verfahren angewendet, wonach man ca. 100 Grm. Schwefelkohlenstoff, der in ein flaches Gefäss gegossen worden ist, auf dem Herde des Schornsteins abbrennen lässt. Diese Methode hat sich ungleich besser bewährt, als das bisher übliche Abbrennen von Schwefel im Schornstein, da die Verbrennung des Schwefels meist zu langsam und zu unvollkommen erfolgte, weshalb man beinahe immer das Dach besteigen musste, um den Schornstein zu verstopfen. Die Feuerwehrleute von Paris bewahren den Schwefelkohlenstoff in Mengen von 100 Grm. in Flaschen auf, die jedoch nicht ganz gefüllt sind, um der grossen Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs Rechnung zu tragen, der schon bei 48° C. siedet. Diese Flaschen werden mit Körken, die mit Wachs verlackt sind, verstopft in einem ungeheizten Raum aufbewahrt. Mittelst Abbrennens von Schwefelkohlenstoff im Schornstein hat die Pariser Feuerwehr in den drei ersten Monaten des Jahres 1878 251 von den überhaupt ausgebrochenen 319 Feuern gelöscht. Beinahe bei jedem der 251 Feuer erfolgte die Löschung augenblicklich und ohne dass es nöthig gewesen wäre, das Dach zu besteigen oder Störungen in der Einrichtung der Zimmer zu veranlassen. Die Kosten des Verfahrens sind jedenfalls ganz unbedeutend, da der Preis von 100 Kilogrm. Schwefelkohlenstoff (nach dem neuesten Preiscourant von E. de Haen in List vor Hannover) nur ca. 70 Mark beträgt. Hierzu bemerkt Heeren[3]), dass nach seinen Versuchen 100 Grm. Schwefelkohlenstoff zur Verbrennung in einem flachen offenen Gefässe bei freiem Luftzutritt noch volle sechs Minuten Zeit erfordern, die gebildete schweflige Säure und Kohlensäure aber ohne Zweifel durch den hohen Stickstoffgehalt der zur Verbrennung nöthigen Luft sehr verdünnt und ausserdem durch die höhere Temperatur sehr ausgedehnt, also specifisch leichter werden. Dagegen empfiehlt Heeren die Anwendung von flüssiger verdichteter schwefliger Säure als besonders wirksam. Zu diesem Zweck construirte er einen kleinen Apparat von folgender Einrichtung. Ein starkes Glaskölbchen, dessen Hals zu einem etwa 30 Centim. langen Glasrohre ausgezogen und am Ende zugeschmolzen wurde, enthält etwa $^1/_{16}$ Liter

1) Ch. Edw. Hughes, Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 210.

2) Bullet. de la soc. d'encouragement 1878 Mai p. 171; Revue universelle 1878 p. 422; Chem. Industrie 1878 Nr. 12 p. 418; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 108.

3) Heeren, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 108.

flüssige schweflige Säure. Dieses Kölbchen ist in einem mit Wasser gefüllten kleinen kupfernen Kessel von etwa 2 Liter Inhalt so eingestellt, dass der lange dünne Hals des Glaskölbchens in ein Bleirohr hineinreicht, welches in der Mitte des durchbohrten Kesseldeckels aufgelöthet ist und welches in einen Gummischlauch endigt. Dieselbe Gummipackung, welche zur Verdichtung zwischen Kessel und Deckel liegt, umschliesst auch den Hals des Glaskölbchens und macht so ein Ausfliessen des Wassers aus dem Bleirohr unmöglich. Das Bleirohr ist, um es vor unzeitiger Verbiegung zu schützen, von einem eisernen Gasrohr umgeben, welches auf dem Kesseldeckel festgeschraubt werden kann. Die Anwendung des Apparates ist leicht ersichtlich. Nachdem man das metallene Mundstück des Gummischlauches in irgend eine kleine Oeffnung des brennenden Schornsteins gebracht hat, schraubt man durch zwei bis drei Drehungen das eiserne Schutzrohr los und streift es vom Bleirohr ab auf den Schlauch. Durch einen Schlag oder durch Biegen zertrümmert man das Glasrohr (den Hals des Kölbchens) im Bleirohr und sofort verwandelt sich die flüssige schweflige Säure in die gasförmige Modifikation, nimmt so den etwa 500 Mal so grossen Raum ein und wird unter starkem Druck in den Schornstein geschleudert. Die zur Verdampfung nöthige Wärme wird durch das sich in Eis verwandelnde Wasser des Kessels gegeben. Der Apparat muss frostfrei aufbewahrt werden. — W. Johnstone[1]) (in Philadelphia) liess sich ein Feuerlöschmittel (E. P. Nr. 1277 v. 1. April 1878) patentiren. Ein Gemenge gleicher Theile Kaliumchlorat, Harz, Kaliumnitrat und Braunstein wird mit Wasserglas angefeuchtet in einen Block gepresst. Dieser kommt in eine Schachtel, und mehrere solcher Schachteln, durch Schnellzünder verbunden, sollen an der Decke der Zimmer aufgehangen werden. —

Von F. H. Münch[2]) (in Weinböhla bei Meissen) ist ein Sicherheitszünder construirt und demselben ein Patent (D. R. P. Nr. 5672 vom 11. Sept. 1878) ertheilt worden. Der Zünder wird in der Weise hergestellt, dass sämmtliches zur Verwendung kommende Garn imprägnirt wird und zwar mit einer Mischung von 1 Th. Bleizuckerlösung, 1 Th. Alaunlösung, 1 Th. Leim. Die erforderliche Quantität Wasser richtet sich darnach, ob das Garn mehr oder weniger wasserdicht sein soll. In dieser Mischung wird das Garn einige Tage liegen gelassen, dann getrocknet und zum Zünder verarbeitet. Wenn derselbe fertig gesponnen ist, tränkt man ihn mit Theer oder sonstigen geeigneten harzigen Substanzen, um ihn fest zu machen und ein Aufdrehen zu verhindern. Nach Ansicht des Patentinhabers soll der Zünder vor solchen mit Guttapertjahülle den Vorzug billigerer Herstellung und längerer Aufbewahrungsfähigkeit besitzen. Was den ersteren Vorzug betrifft, so

1) W. Johnstone, Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 324.
2) F. H. Münch, Chem. Zeit. 1879 Nr. 271; Industrie-Blätter 1879 Nr. 26 p. 235.

stellt sich der Preis des Zünders von Münch für je 8 Meter auf nur 24 Pfennig. Was letzteren Vortheil anbelangt, so wird nach der Ansicht des Erfinders bei Lagerung von 4—5 Monaten die Guttapertja brüchig und der Zünder dann, namentlich zur Verwendung unter Wasser, unbrauchbar. Der Zünder des Erfinders soll dagegen eine Lagerung von mehreren Jahren ertragen können, ohne dass seine Brauchbarkeit den geringsten Abbruch erleidet. Schliesslich soll der letztere in einer Tiefe von 3 Meter unter Wasser 3 Stunden fortbrennen.

Literatur.

1) La Poudre à canon et les nouveaux corps explosifs. Par Mr. Maxime Hélène. Avec 44 vignettes. Paris 1879. Hachette et Comp.

Ultramarin.

Von der im vorigen Jahresberichte [1]) kurz erwähnten Abhandlung Reinhold Hoffmann's [2]) (in Marienberg bei Bensheim, Hessen) geben wir nun einen ausführlichen Auszug. Die in den letzten zehn Jahren veröffentlichten Arbeiten über Ultramarin wenden sich vorzugsweise der theoretischen Seite zu und suchen die chemische Constitution des Ultramarins oder richtiger der Ultramarinverbindungen auf neuen Wegen zu erforschen und zu erklären. Der Verf. hält daher den Zeitpunkt für geeignet, auch mit denjenigen theoretischen Schlüssen vor die Oeffentlichkeit zu treten, welche sich aus dem von ihm [3]) veröffentlichten thatsächlichen Material ziehen lassen, wenn man von dessen noch vorhandenen Lücken vorläufig absehen und theoretische Schlüsse aus demselben überhaupt zulassen will. Schon in den ersten Arbeiten über Ultramarin wird betont, dass bei Zersetzung desselben mit Säuren ein Theil des darin enthaltenen Schwefels als solcher niederfalle, während ein anderer als Schwefelwasserstoff entweiche. Auch wurde das quantitative Verhältniss zwischen beiden *annähernd* ermittelt und gezeigt, dass das grüne Ultramarin hierbei relativ mehr Schwefelwasserstoff und wenig freien Schwefel liefere, während bei dem blauen das umgekehrte Verhältniss stattfinde. Hieraus wurde gefolgert, dass im grünen Ultramarin eine niedrigere, im blauen eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums als näherer Bestandtheil neben einem Thonerde-Natronsilicat anzunehmen sei. Im Sinne der dualistischen Theorie war also:

α) Silicat + Sulfuret = *grünes* Ultramarin,
β) Silicat + Polysulfuret = *blaues* Ultramarin.

---

1) Jahresbericht 1878 p. 489.
2) Reinhold Hoffmann, Annal. der Chemie 194 p. 1—22; Monit. scientif. 1879 Nr. 445 p. 89; Dingl. Journ. 231 p. 363; Chemiker-Zeit. 1878 Nr. 44 p. 458; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 2026.
3) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 333; 1873 p. 375.

Eine eigentliche Formel dieser Art wurde zwar zunächst nicht aufgestellt, sobald man aber eine solche zu bilden versuchte, verlangte dieselbe, um den einfachsten Zusammenhang zwischen blauem und grünem Ultramarin zu erhalten, für das blaue Ultramarin procentisch mehr Schwefel, als für letzteres. Die ältesten Untersuchungen, welche sich auf das damals allein bekannte kieselarme Ultramarin bezogen, waren aber hiermit nicht in Einklang zu bringen, denn es hatte sich gezeigt, *dass der Procentgehalt an Schwefel beim blauen und grünen Ultramarin ungefähr gleich gross sei.* Als dann später kieselreiches blaues Ultramarin mit höherem Schwefelgehalt als das kieselarme dargestellt wurde und zur Untersuchung gelangte, wurde die mit dem Kieselgehalt in Zusammenhang stehende Grundverschiedenheit dieser beiden Ultramarinarten anfangs wenig oder nicht beachtet. Man sah in dem schwefelreicheren Blau dieser Art die höhere Schwefelungsstufe des grünen Ultramarins der anderen Art und nahm (mit E. Breunlin[1])) an, dass das grüne Ultramarin bei dem damals üblichen Feinbrennen mit Schwefelzusatz durch Schwefelaufnahme in blaues übergehe. Der Widerspruch der ältesten Untersuchungen blieb hierbei entweder unbeachtet, oder man führte ihn auf die Unvollkommenheiten der ersten Darstellungen und Untersuchungen des Ultramarins zurück. In Folge hiervon trat eine Verwirrung in den Ansichten über den Schwefelgehalt überhaupt und insbesondere über die Beziehungen des grünen und blauen Ultramarins zu einander ein. Diese Verwirrung wurde dadurch gesteigert, dass man sehr bald wahrnahm, dass auch oxydirte Schwefelverbindungen (Thioschwefelsäure) bei der Zersetzung des Ultramarins auftreten und eine Quelle für Abscheidung von freiem Schwefel bilden. Auch hierfür wurden Formeln aufgestellt und für und wider dieselben gestritten. Da es aber an genauen analytischen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Zersetzungsprodukte fehlte, so trat häufig die Spekulation an die Stelle der nüchternen Beobachtung, um eine Erklärung zu finden, welche zur Zeit überhaupt nicht zu geben war. Auch über das, was eigentlich erklärt werden sollte, setzte man sich bis auf den heutigen Tag sehr verschiedene Ziele. Einige suchten das chemische Verhalten und die chemische Natur der Ultramarinverbindungen und ihren Zusammenhang unter einander zu ergründen, Andere suchten früher nach dem „blaufärbenden Princip“, später nach „der Ursache der blauen Farbe des Ultramarins“, noch Andere endlich vermengten beide Aufgaben mit einander und suchten aus chemischen Reaktionen physikalische Erscheinungen zu erklären, ohne irgend einen Beweis für den ursächlichen Zusammenhang beider beibringen zu können. Erst in neuerer Zeit wurde der alte Faden wieder aufgenommen und die Ursache der eingetretenen Verwirrung klar gestellt, indem durch genaue quantitative Bestimmung aller Zersetzungsprodukte eine ganze Reihe früherer Widersprüche beseitigt wurde. Allein trotzdem ist auch jetzt

1) Jahresbericht 1856 p. 119.

der Zeitpunkt noch nicht gekommen, um eine wohlbegründete Theorie über die chemische Constitution der Ultramarinverbindungen oder über ihr physikalisches Verhalten zum Licht d. h. über ihre verschiedenen Färbungen aufstellen zu können. Im Bewusstsein dieser Sachlage hat der Verf. es seither vermieden, bei Mittheilung der von ihm in Gemeinschaft mit Anderen, namentlich mit C. Grünzweig, gemachten Untersuchungen das theoretische Gebiet zu betreten. Im Folgenden will der Verf. auch nur den Weg andeuten, der nach seiner Meinung mit der Zeit zu einer gesunden Theorie der Bildung der Ultramarinverbindungen führen wird.

Schmilzt man Schwefel mit Aetznatron oder mit Natriumcarbonat, so entstehen die sogenannten Schwefellebern in bekannter Weise. Glüht man weiter die Sulfate des Natriums in geeigneter Weise mit Reduktionsmitteln, so wird unter Entziehung des Sauerstoffs Sulfuret des Natriums gebildet. Dieselbe Reduktion muss voraussichtlich stattfinden, wenn man beim Schmelzen der Schwefellebern von vornherein geeignete Reduktionsmittel zusetzt, d. h. man wird in diesem Fall sauerstofffreie Sulfurete des Natriums an der Stelle der Schwefellebern erhalten, deren Schweflungsstufe von der Höhe der angewandten Temperatur, von der Menge des zugesetzten Schwefels und vielleicht auch von der Natur und Menge des Reduktionsmittels abhängt. Als niedrigste Stufe wurde seither das Einfach-Schwefelnatrium Na_2S, als höchste das Fünffach-Schwefelnatrium Na_2S_5 angenommen. Letzteres entsteht leicht aus ersterem und zwar auf zwei verschiedenen Wegen, nämlich entweder durch Zutritt von Schwefel, oder durch Austritt von Natrium. Die Gleichungen:

$$Na_2S + 4\,S = Na_2S_5$$
$$5\,Na_2S - 4\,Na_2 = Na_2S_5$$

zeigen diese Umwandlungen in einfachster Form, ohne auf Zwischenglieder und auf die Mittel zur Herbeiführung der beiden Umwandlungen Rücksicht zu nehmen. In ähnlicher Weise wie das Fünffach-Schwefelnatrium verhalten sich auch die zwischen diesem und dem Einfach-Schwefelnatrium stehenden Sulfurete. Nimmt man nun an, dass Natrium-Silicat-Aluminate existiren, in welchen ein Theil des in näherer Verbindung mit Natrium vorhandenen Sauerstoffs durch Schwefel ersetzbar ist und dass solche Silicatsulfurete sich ähnlich verhalten, wie das freie Monosulfuret des Natriums, dass also z. B. aus diesem sowohl durch Schwefelaufnahme, als auch durch Natriumaustritt höhere Sulfurete entstehen können, ohne dass das ganze Silicatsulfuret auseinander fällt, so genügen diese Annahmen, um die Entstehung der Ultramarine bei den bekannten Darstellungsweisen, ihr chemisches Verhalten im Allgemeinen und ihre Beziehungen zu einander zu erklären. Folgende Betrachtung des Verf.'s soll dies zunächst für die kieselarmen Ultramarinverbindungen darthun. Die Zusammensetzung des reinen lufttrockenen Thons (Kaolin) wird nach Rammelsberg bekanntlich ausgedrückt

durch die Formel $H_2Al_2Si_2O_8 + aq$ oder $H_4Al_2Si_2O_9$. Glüht man eine innige Mischung von Thon und Soda in derselben Weise wie die gewöhnliche Ultramarinmischung, so wird bei Anwendung von 30 Th. Thon (als wasserfrei berechnet) auf 18 Th. Natriumcarbonat in der Soda der Thon vollkommen aufgeschlossen, indem fast alles Natrium gebunden und die Kohlensäure bis auf wenige Spuren ausgetrieben wird. Wasser entzieht der weissen, kaum gesinterten Masse nur sehr wenig übrig gebliebene Soda; Salzsäure zersetzt dieselbe leicht und so vollständig, dass nur wenige Flocken ungelöst zurückbleiben. Wendet man weniger Soda an, so bleibt die Aufschliessung unvollständig; nimmt man einen Ueberschuss von Soda, so bleibt dieser allem Anschein nach ungebunden zurück. Die Zusammensetzung der aufgeschlossenen Masse kann ausgedrückt werden durch die Formel:

$$Na_2Al_2Si_2O_8.$$

Sie entsteht aus dem lufttrockenen Thon, indem die eine Hälfte des Wassers ohne Ersatz ausgetrieben und die andere durch Na_2O ersetzt wird; oder, wenn man von geglühtem Thon $Al_2Si_2O_7$ ausgeht, so geht dieser durch Aufnahme von Na_2O in das Silicataluminat des Natriums über. Die Eigenschaften dieser Masse sind nun zwar nicht so scharf ausgesprochen, dass man sie ohne weiteres als eine chemische Verbindung ansprechen könnte, allein zusammengenommen mit sonstigen Betrachtungen liegt es nahe, anzunehmen, dass der chemische Vorgang beim Ultramarinbrennen in seinem ersten Stadium nichts weiter ist, als eine Combination zwischen dieser Bindung von Natron durch den Thon und der Bildung von Schwefellebern. Im Sinn der dualistischen Theorie kann die Verbindung $Na_2Al_2Si_2O_8$ als das in den kieselarmen Ultramarinverbindungen wirklich enthaltene Silicat bezeichnet werden. Durch Anlagerung von Sulfosalzen des Natriums an dasselbe entstehen die Ultramarinverbindungen. In der That erhält man vollkommen gutes Ultramarin, wenn man die aufgeschlossene Masse mit einem Ueberschuss von Soda, Schwefel und Harz versetzt und so wie die gewöhnliche Mischung zur Darstellung des Ultramarins den Brennprocess durchmachen lässt. Im Wesentlichen dasselbe geschieht, wenn Thon bei hoher Temperatur und bei gehörigem Luftabschluss mit einem Ueberschuss von schwefelsaurem Natrium und Kohle, oder auch mit Soda, Schwefel und Kohle geglüht wird. Hierbei sättigt sich der Thon (wahrscheinlich unter Bildung der vorbeschriebenen Verbindung) mit Natron und dieser Verbindung tritt noch Einfach-Schwefelnatrium zu, um das weisse Ultramarin Ritter's[1]) zu bilden. Ueberschüssiges Schwefelnatrium bleibt ungebunden beigemischt und kann durch Wasser ausgewaschen werden. Die Formel des weissen Ultramarins ist in diesem Falle:

$$Na_4Al_2Si_2O_8S \text{ oder } Na_2Al_2Si_2O_8 + Na_2S;$$

1) Jahresbericht 1860 p. 226.

sie unterscheidet sich von der Formel des lufttrockenen Thons nur dadurch, dass die eine Hälfte des Wassers (H_2O) durch Na_2O und die andere Hälfte durch Na_2S ersetzt worden ist. Nach dieser Formel muss das reine weisse Ultramarin die Gesammtmenge des Schwefels in der Bindungsweise der Monosulfurete enthalten und beim Zersetzen mit Säuren nur Schwefelwasserstoff ohne Fällung von Schwefel entwickeln. Weisses Ultramarin von dieser Reinheit ist seither noch nicht dargestellt worden, wenigstens gab das von dem Verf. untersuchte (von blassgelblicher Färbung) auf 2 Schwefel im Schwefelwasserstoff 1 Schwefel als solchen. Das von Ritter untersuchte hatte das Verhältniss von 3 : 1 ergeben, kam also dem vorausgesetzten Monosulfuret etwas näher. Bei den bekannten Eigenschaften des weissen Ultramarins ist es leicht einzusehen, dass es nur sehr schwer in ganz reinem Zustand zu erhalten sein wird, wie ja auch das reine Einfach-Schwefelnatrium kaum jemals dargestellt worden sein mag. Aus demselben Grund kann auch nicht erwartet werden, dass die übrigen Zahlen der Analyse mehr als annähernd mit den aus der Formel berechneten übereinstimmen.

Weisses Ultramarin.

	Berechnet		Gefunden	
			Ritter	Hoffmann
Si_2 . .	56,0	15,4	18,2	17,0
Al_2 . .	54,6	15,0	16,6	16,6
Na_4 . .	92,0	25,4	19,0	21,5
S . .	32,0	8,9	6,1	6,5
O_8 . .	128,0	35,3	39,7	38,4
	362,6	100,0	100,0	100,0
	Sa : Sb	1 : 0	3 : 1	2 : 1

Die Abweichung der gefundenen Zahlen von den berechneten ist am grössten bei Natrium und Schwefel, von welchen wesentlich zu wenig gefunden worden ist. Wenn man aber bedenkt, dass eine unvollkommene Sättigung mit Na_2S auf die Verminderung dieser beiden Bestandtheile wirken und dass auch eine spätere Einwirkung von Sauerstoff, welche nach dem Verhältniss von *Sa* : *Sb* in der That stattgefunden hat, Natrium entzogen haben muss, so liegen diese Abweichungen gegen die Rechnung wenigstens auf der Seite der Wahrscheinlichkeit und ist denselben ein allzugrosses Gewicht nicht beizulegen. Sie finden ihre vollständige Erklärung, wenn man annimmt, dass den untersuchten Präparaten noch etwas aufgeschlossener Thon und etwas grünes Ultramarin beigemischt gewesen sei. Wird dem weissen Ultramarin Natrium entzogen, so geht dasselbe unter stetiger Farbenänderung über Gelb und Grün allmälig in blaues Ultramarin über, ohne dass andere Einwirkungen stattzufinden oder andere Bestandtheile zuzutreten brauchen.

's Mittel zur Ueberführung des weissen in blaues Ultramarin führt der rf. an: Sauerstoff bei Gegenwart von freiem Schwefel, oder Chlor für

sich allein wirkend [1]). Das entzogene Natrium tritt dann entweder als Sulfat oder als Chlorür aus. Bei diesem Austritt von Natrium ändert sich die Bindungsweise des Schwefels in demselben Sinne, wie bei dem freien Monosulfuret des Natriums unter entsprechenden Umständen, etwa nach folgenden Formeln:

$$3\,Na_2S - 2\,Na_2 = Na_2S_3 \text{ oder } 5\,Na_2S - 4\,Na_2 = Na_2S_5.$$

Ob das grüne Ultramarin ein wirkliches chemisches Individuum ist, erscheint sehr zweifelhaft; wenigstens ist es nicht möglich zu sagen, bei welcher Stufe des Uebergangs von Weiss zu Blau man ein solches vorauszusetzen habe, oder welche Schweflungsstufe dem grünen Ultramarin zuzuschreiben sei. Wie dem aber auch sei, so steht das grüne Ultramarin jedenfalls zwischen dem weissen und dem blauen und zwar wahrscheinlich dem letzteren näher als dem ersteren. Eine Erklärung der chemischen Constitution der beiden Endglieder schliesst daher indirekt auch die Erklärung der Constitution des Mittelgliedes ein. Bei dieser Sachlage schien es dem Verf. gerathen, im Folgenden nur das blaue Ultramarin näher in Betracht zu ziehen. Für dieses ergab die (vom Verf. herrührende vortreffliche analytische) Jodmethode das Verhältniss von $Sa : Sb$ genau wie $1:3$, oder auf Natriumsulfuret bezogen hätte man im blauen Ultramarin Na_2S_4 anzunehmen. Diese Genauigkeit der analytischen Zahlen ist allerdings vorläufig nur als eine thatsächliche zu bezeichnen, denn es ist nicht zu ermitteln, wie weit die Reinheit des bis jetzt dargestellten reinsten Ultramarins geht. So lange es an einem solchen Beweise fehlt, wird man aber bei Aufstellung von dem thatsächlich Erkannten höchstens dann abgehen dürfen, wenn starke Wahrscheinlichkeitsgründe den Thatsachen entgegenstehen. Solche Gründe sprechen bei dem weissen Ultramarin für Annahme eines Monosulfurets, obgleich die analytischen Zahlen damit nicht vollständig übereinstimmen. Bei dem blauen Ultramarin stehen solche Gründe in Bezug auf das Zersetzungsverhältniss zur Zeit nicht entgegen, man wird daher an dem Zersetzungsverhältniss $Sa : Sb = 1:3$ festzuhalten und diesem in der aufzustellenden Formel Ausdruck zu geben haben. Anders ist es in Bezug auf die analytischen Zahlen für den Totalschwefel. Hält man daran fest, dass der Uebergang des weissen in blaues Ultramarin bei Ausschluss aller nebenherlaufenden Zersetzungen *nur* auf einem Austritt von Natrium beruht, so entsteht das blaue Ultramarin, indem aus 4 Mol. des weissen 3 Mol. Natrium austreten:

$$\underbrace{Na_{16}Al_8Si_8O_{32}S_4}_{\substack{4(Na_2Al_2Si_2O_8\,+\,Na_2S)\\ \textit{weisses Ultramarin}}} - Na_6 = \underbrace{Na_{10}Al_8S_8O_{32}S_4}_{\substack{4(Na_2Al_2Si_2O_8)\,+\,Na_2S_4\\ \textit{blaues Ultramarin}}}$$

1) Die Arbeiten von Jul. Philipp (Jahresbericht 1877 p. 413; 1878 p. 489) waren dem Verf. beim Niederschreiben seiner Arbeit nicht bekannt. Philipp gelangte bekanntlich zu einer wesentlich anderen Auffassung über die Blaubildung; dieselbe kann den Verf. jedoch nicht bestimmen, an der seinigen etwas zu ändern.

Mit den analytischen Procentzahlen verglichen hat man:

Blaues Ultramarin.

	Berechnet		Gefunden
Si_8 . .	224,0	17,0	18,2
Al_8 . .	218,4	16,6	16,1
Na_{10} .	230,0	17,6	17,3
S_4 . .	128,0	9,8	8,4
O_{32} . .	512,0	39,0	40,0
	1312,4	100,0	100,0
Sa : *Sb*		1 : 3	1,51 : 4,62
		oder	1 : 3

In vorstehender Formel des blauen Ultramarins ist der ganze Schwefelgehalt desselben als Polysulfuret angenommen. Es ist jedoch schon längst bekannt, dass bei Zersetzung des blauen Ultramarins durch Säuren auch sauerstoffhaltige Schwefelverbindungen abgeschieden werden. Nach den Analysen des Verf.'s fehlen diese Verbindungen ganz bei dem weissen Ultramarin der kieselarmen Reihe und bei dem entsprechenden grünblauen Produkt der kieselreichen Reihe, welches bei Luftabschluss dargestellt wurde. Bei allen übrigen Ultramarinverbindungen wurden sie gefunden. Ihre Menge war stets gering und wechselnd und als einzige Regel liess sich erkennen, dass die Gesammtmenge der Sulfite, Sulfate und Thiosulfate zunimmt, je weiter die untersuchten Proben ihrer Bildung nach von den soeben genannten sauerstofffreien Anfangsgliedern entfernt sind. Das Auftreten dieser Verbindungen bei der üblichen Darstellungsweise des Ultramarins hat nichts Ueberraschendes, da ganz dasselbe bei Sauerstoffwirkung auf freie Natriumsulfurete auch stattfindet. Einer Erklärung bedarf nur die Thatsache, dass die oxydirten Schwefelverbindungen dem Ultramarin durch Waschen mit Wasser nicht entzogen werden können, sondern dass sie erst beim Zersetzen desselben mit Säuren zusammen mit den Zersetzungsprodukten des Sulfurets in Lösung gehen. Zur Erklärung dieses Umstandes sind zwei Annahmen möglich: entweder dass sie als einfache freie Natriumsalze dem Ultramarin beigemischt sind und von diesem mechanisch festgehalten werden, oder dass sie, ähnlich dem Ultramarin selbst, in chemischer Silicatverbindung neben diesem vorhanden sind. Letztere Annahme hat nach der Ansicht des Verf.'s am meisten Wahrscheinlichkeit für sich. Eine dritte Möglichkeit, dass sie zur Constitution des Ultramarins gehören, würde so sehr ohne Analogieen dastehen, dass hiervon wol jedenfalls abgesehen werden muss. Welcher der beiden ersten Annahmen man aber auch den Vorzug geben mag, so scheint so viel sicher zu sein, dass diese oxydirten Schwefelsalze nicht unmittelbar aus dem beim Ultramarinbrennen vorhandenen Ueberschuss von freiem Schwefelnatrium, sondern aus vorher gebildetem und wieder zersetztem Ultramarin stammen; es wäre sonst nicht einzusehen, weshalb ihre Menge vom grünen zum blauen Ultramarin noch zunimmt, während doch bei dem sog. Blaubrennen des grünen Ultramarins überschüssiges Schwefelnatrium nicht mehr vorhanden ist. Auch entstehen oxydirte Schwefel

salze aus blauem Ultramarin in grosser Menge, wenn man dieses absichtlich einer zu weit gehenden Oxydation unterwirft und auch diese können durch Auswaschen nur theilweise entfernt werden. Wenn nun die oxydirten Schwefelsalze aus wieder zerstörtem Ultramarin stammen, so ist man genöthigt anzunehmen, dass der Schwefel dieser Salze ursprünglich, d. h. in dem wirklich reinen Ultramarin ebenfalls in der Bindungsweise des a- und b-Schwefels vorhanden gewesen sei, oder mit anderen Worten, man wird der Wahrheit am nächsten kommen, wenn man der Formelberechnung den durch die Gewichtsanalyse gefundenen Totalschwefel (a + b + c + d + e) zu Grunde legt und nicht bloss die Summe des bei der Jodbestimmung erhaltenen a- und b-Schwefels. Dagegen wird die durch die Jodmethode ermittelte Schweflungsstufe unverändert in der Formel wieder zu geben sein, indem man den Totalschwefel in dem durch die Jodmethode ermittelten Verhältniss in a- und b-Schwefel zerlegt. Bezüglich des Thonrückstandes wird so zu verfahren sein, wie es immer geschehen ist, d. h. seine Menge ist von den Procentzahlen der Analyse einfach abzuziehen und der Rest glatt auf Hundert zu berechnen. Nach diesen Grundsätzen sind die oben als „gefunden“ bezeichneten Procentzahlen der Analyse berechnet worden und eben so wird bei den später anzuführenden Analysen verfahren werden. Mit dem blauen Ultramarin schliessen zur Zeit die Verbindungen der kieselarmen Reihe ab. Wenn auch im Anschluss an dieses das Auftreten einer rothen und gelben ultramarinähnlichen Verbindung schon beobachtet worden ist, so sind diese doch noch nicht näher untersucht worden und können deshalb hier nicht berücksichtigt werden. Wol aber werden die entsprechenden Verbindungen in der kieselreichen Reihe zur Besprechung beizuziehen sein. Für die kieselreiche Reihe lässt sich eine ähnliche Betrachtung anstellen, wie sie im Vorstehenden für das kieselarme Ultramarin entwickelt worden ist, nur sind hier unsere Kenntnisse noch lückenhafter als dort. Namentlich fehlt das weisse Ultramarin dieser Reihe bis jetzt noch ganz; das grüne tritt noch weniger bestimmt hervor und selbst das Blau scheint in dem Grad der bis jetzt erreichten Reinheit noch hinter dem kieselarmen Blau zurück zu stehen, worauf namentlich der höhere Gehalt an Thonrückstand hinweist.

Wenn man für die kieselreiche Reihe von einem Silicat: $H_6Al_2Si_3O_{12}$ oder $H_2Al_2Si_3O_{10} + 2H_2O$ ausgeht an Stelle von $H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O$ (Kaolin) in der kieselarmen Reihe, so kann man durch ganz ähnliche Umgestaltungen wie dort zur Formel des kieselreichen blauen Ultramarins gelangen. Zunächst erhält man durch Entfernung der aussen stehenden $2H_2O$ und durch Ersatz von H_2 durch Na_2 die Formel:

$$Na_2Al_2Si_3O_{10},$$

welche als Ausdruck für die Zusammensetzung des mit Soda aufgeschlossenen kieselreichen Silicats anzusehen ist. Ein derartiges Silicat kann dargestellt werden, wenn man Kaolin mit der passenden Menge Kieselerde mischt und mit Soda versetzt glüht. Fügt man dieser Formel

wieder 2 Na_2S zu, so kommt man auf den Typus der ursprünglichen Silicatformel zurück und dieser umgestaltete Ausdruck:

$$Na_6Al_2Si_3O_{10}S_2 \text{ oder } Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2\,Na_2S$$

müsste dem bis jetzt unbekannten weissen Ultramarin der kieselreichen Reihe zukommen. Ein Versuch zur Darstellung des kieselreichen weissen Ultramarins durch Glühen der gewöhnlichen Ultramarinmischung bei Luftabschluss hat nicht zum Ziel geführt. Das Produkt war intensiv blaugrün gefärbt und die Zahlen der Totalanalyse weichen wenig von denen des besten blauen Ultramarins ab. Dieselben sind unten zur Vergleichung denen des blauen Ultramarins beigefügt. Nur in einer Beziehung konnte es weiter oben als analog dem weissen Ultramarin Ritter's bezeichnet werden, darin nämlich, dass seine Zersetzungsprodukte durch Säuren ganz frei von Sulfatverbindungen waren und dass die Verhältnisszahlen S*a* : S*b* dem weissen Ultramarin näher kommen.

Zur Formel des kieselreichen blauen Ultramarins gelangt man, wenn man aus 2 Mol. des weissen 3 Na_2 ausgetreten denkt:

$$\underbrace{Na_{12}Al_4Si_6O_{20}S_4 - Na_6}_{\substack{2(Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2\,Na_2S) \\ \text{weisses Ultramarin}}} = \underbrace{Na_6Al_4Si_6O_{20}S_4}_{\substack{2(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + Na_2S_4 \\ \text{blaues Ultramarin}}}$$

Die Vergleichung mit den Procentzahlen der Analyse ergiebt:

Blaues kieselreiches Ultramarin.

	Berechnet			Gefunden: blaues Ultramarin	Gefunden: blaugrünes Ultramarin
Si_6 . .	168,0	19,5		19,0	17,7
Al_4 . .	108,2	12,5		12,7	13,8
Na_6 .	138,0	16,0		17,4	17,7
O_{20} . .	320,0	37,1		37,3	38,6
S_4 . .	128,0	14,9		13,6	12,2
	862,2	100,0		100,0	100,0
S*a* : S*b*		1 : 3	(I)	1 : 2,58	1 : 1,7
			(II)	1 : 2,82	

Wie erwähnt, schliessen sich dem kieselreichen blauen Ultramarin zum mindesten noch zwei weitere Umsetzungsprodukte an, nämlich eine rothe und eine gelbe Verbindung. Die erstere, in reinem Zustand erst in neuester Zeit bekannt geworden, wurde anfänglich nur als violettes Ultramarin, d. h. als eine Mischung von Blau und Roth, erhalten, da es nicht sogleich gelang, den Uebergang von Blau zu Roth ganz zu Ende zu führen. Die ersten Analysen von hierher gehörenden Verbindungen sind im December 1873 von G. Scheffer[1]) und weitere durch Grünzweig ausgeführte vom Verfasser[2]) veröffentlicht worden. Letztere beziehen sich auf das in Wien von der Nürnberger

1) Jahresbericht 1874 p. 463.
2) Bericht der Wiener Weltausstellung Bd. III, Abth. I, p. 683 and 684.

Ultramarinfabrik ausgestellte Violett und auf ein Roth, welches Verfasser dieser Abhandlung aus einem von W. Büchner in Pfungstadt zufällig in der Fabrikation erhaltenen Rohprodukt dargestellt hatte. In neuester Zeit wurden eigene Darstellungsweisen für violette und rothe Ultramarinfarben in den Patentgesuchen der Nürnberger Ultramarinfabrik[1]) und des Verf.'s[2]) veröffentlicht. Aus dem Inhalt derselben geht hervor, dass Dämpfe von verschiedenen Mineralsäuren bei einer Temperatur von 150° C. an sich ganz anders gegen blaues Ultramarin verhalten, als die wässerigen Lösungen derselben bei Temperaturen unter 100°. Wenn man z. B. trockene Salzsäure bei Luftabschluss über erhitztes blaues Ultramarin leitet, so erfolgt allem Anschein nach gar keine Einwirkung; in Gegenwart von Luft (oder von Oxydationsmitteln anderer Art) geht aber das blaue Ultramarin allmälig in eine violette und bei länger fortgesetzter Einwirkung in eine intensiv gefärbte rosarothe Substanz über, ohne dass Schwefelwasserstoff oder andere Säuren des Schwefels in irgend erheblicher Menge entwickelt werden. Der ganze Schwefelgehalt des blauen Ultramarins scheint in die neue Verbindung überzugehen. Beim Auswaschen derselben geht hauptsächlich Chlornatrium und ausserdem etwas Thonerde in Lösung. Nach der Analyse der ausgewaschenen und getrockneten Substanz unterscheidet sich dieselbe von dem blauen Ultramarin nur dadurch, dass der Gehalt an Natrium ungefähr um $^1/_4$ vermindert wurde und dass die Bindungsweise des Schwefels sich in demselben Sinn geändert hat wie bei dem Uebergang des weissen Ritter'schen Ultramarins über das grüne zum blauen, d. h. *a*-Schwefel erscheint bedeutend vermindert; *b*-Schwefel ziemlich unverändert; *c*-, *d*-, *e*-Schwefel etwas vermehrt. Das Verhältniss von S*a*: S*b* ist genau = 1 : 4, d. h. dasjenige des Fünffach-Schwefelnatriums Na_2S_5. Aus mancherlei Beobachtungen im physikalischen Verhalten des rothen Ultramarins, namentlich beim Feinmahlen und Schlämmen desselben, sowie aus oben erwähnter Thatsache, dass etwas Thonerde in das Waschwasser des ersten Rohprodukts übergeht, scheint hervorzugehen, dass der chemische Vorgang bei Darstellung desselben nicht ganz glatt verläuft und dass das bis jetzt erhaltene beste Produkt noch weiter als das blaue Ultramarin von dem Zustand chemischer Reinheit entfernt ist. Ausserdem enthielten die bis jetzt analysirten Produkte neben rothem auch noch blaues Ultramarin und zwar das Nürnberger Violett mehr, das Roth von Büchner weniger. Neuere Produkte sind in dieser Hinsicht wol reiner, aber Analysen stehen im Augenblick noch nicht zur Verfügung.

Man wird daher nur mit allem Vorbehalt einer künftigen Berichtigung zur Aufstellung einer Formel übergeben und dieselbe nur als einen Ausdruck der bis jetzt bekannten Thatsachen gelten lassen

1) Jahresbericht 1878 p. 497.
2) Jahresbericht 1878 p. 499.

dürfen. In diesem Sinn wurde unten folgende Formel berechnet. Man gelangt zu derselben, wenn man von dem Fünffachen der oben aufgestellten Formel des hypothetischen weissen kieselreichen Ultramarins $8\,Na_2$ abzieht. Dieselbe jedoch verdoppelte Formel ergiebt sich durch Abzug von $1\,Na_2$ von dem Fünffachen des blauen kieselreichen Ultramarins:

$$\underbrace{Na_{30}Al_{10}Si_{15}O_{50}S_{10}}_{\substack{5(Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2\,Na_2S)\\ \text{weisses kieselreiches}\\ \text{Ultramarin}}} - Na_{16} = \underbrace{Na_{14}Al_{10}Si_{15}O_{50}S_{10}}_{\substack{5(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + 2\,Na_2S_5\\ \text{rothes kieselreiches}\\ \text{Ultramarin.}}}$$

$$\underbrace{Na_{30}Al_{20}Si_{30}O_{100}S_{20}}_{\substack{5[2(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + Na_2S_4]\\ \text{blaues kieselreiches}\\ \text{Ultramarin}}} - Na_2 = \underbrace{Na_{28}Al_{20}Si_{30}O_{100}S_{20}}_{\substack{2[5(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + 2\,Na_2S_5]\\ \text{rothes kieselreiches}\\ \text{Ultramarin.}}}$$

Hierzu die Vergleichung mit den Procentzahlen der Analyse:

	Berechnet		Gefunden	
			Violet Nürnbg.	Roth v. Büchner
Si_{15} . .	420,0	19,7	20,2	18,8
Al_{10} . .	273,0	12,8	13,5	13,8
Na_{14} . .	322,0	15,0	12,9	14,1
O_{50} . .	800,0	37,5	37,9	37,0
S_{10} . .	320,0	15,0	15,5	16,3
	2135,0	100,0	100,0	100,0
Sa : *Sb*		1 : 4	1 : 3,6	1 : 4,1

Von dem gelben Ultramarin ist bis jetzt nur eine Analyse von G. Scheffer[1]) veröffentlicht worden. Derselbe erhielt diese Substanz zugleich mit rothem Ultramarin oder neben diesem als zufälliges Produkt der Fabrikation; seine quantitative Analyse erstreckt sich nur auf die Procentmenge der einzelnen Bestandtheile, nicht auf die Bindungsweise des Schwefels. Unlängst wurde von C. Grünzweig eine zuverlässige Methode zur Darstellung des gelben Ultramarins aus dem rothen aufgefunden, nach welcher es jedenfalls in grösserer Reinheit erhalten werden kann, als das von Scheffer untersuchte Produkt.

Eine Formel für das gelbe Ultramarin kann man, wie der Verf. der hier den Mittheilungen Grünzweig's folgt, angiebt, von der des blauen kieselreichen Ultramarins dadurch ableiten, dass man ¼ des Schwefelgehalts des letzteren als ausgetreten und die äquivalente Menge des ganzen Schwefelgehalts des blauen Ultramarins an Sauerstoff als zugetreten annimmt, wie folgende Formeln zeigen:

$$Na_6Al_4Si_6O_{20}S_4 = 2(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + Na_2S_4$$
blaues kieselreiches Ultramarin

$$Na_6Al_4Si_6O_{24}S_3 = 2(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + Na_2S_3O_4$$
gelbes kieselreiches Ultramarin

$$Na_6Al_4Si_6O_{24}S_3 = Na_6Al_4Si_6O_{20}S_4 - S + O_4$$

1) Jahresbericht 1874 p. 463.

Hierzu die Vergleichung mit der Analyse:

Gelbes kieselreiches Ultramarin.

	Berechnet		Gefunden
Si_6 . .	168,0	18,8	18,8
Al_4 . .	108,2	12,1	13,0
Na_6 . .	138,0	15,4	13,7
O_{24} . .	384,0	42,9	42,7
S_3 . .	96,0	10,8	11,8
	894,2	100,0	100,0
Sa		0	0
Sb : *Sc*		2 : 1	2,2 : 1

Als Zersetzungsprodukte bei der Jodmethode treten hiernach nur freier Schwefel und Schwefelsäure auf, ohne dass ein Jodverbrauch stattfindet. Grünzweig hat auch noch in anderer Weise nachgewiesen, dass das sogenannte gelbe Ultramarin in jedem Fall als ein Oxydationsprodukt des blauen aufgefasst werden muss, wie es in obiger Formel auch ausgedrückt wird. Ob diese Formel in ihren übrigen Theilen bei einer eingehenderen Untersuchung Bestätigung finden oder Abänderung erleiden wird, muss vorläufig noch dahingestellt bleiben.

Wenn in den oben aufgestellten Ultramarinformeln der Schwefel mit Natrium vereinigt und durch das Pluszeichen mit einem Aluminiumnatriumsilicat verbunden geschrieben wurde, so will der Verf. damit keineswegs eine dualistische Anschauung ausgedrückt haben. Man könnte die Formeln der heutigen Anschauungsweise entsprechend bis zur Bindungsweise der einzelnen Elemente (à la Haushofer. D. Red.) auflösen und einheitlich schreiben; da aber hiermit weder für die Theorie etwas bewiesen, noch für die Uebersichtlichkeit etwas gewonnen würde, so hat der Verf. (und sicher im Interesse der Verständlichkeit und Einfachheit. D. Red.) die übliche Schreibweise vorgezogen, um in klarer Weise zu zeigen: 1) in welcher Reihenfolge von Reaktionen Ultramarin in den bekannten Darstellungsweisen aus Thonerdesilicaten entstehen kann; 2) in welcher Beziehung die verschiedenen Ultramarinverbindungen zu einander stehen; 3) wie sich dieselben an diejenige Gruppe von Mineralsilicaten anschliessen, welche ursprünglich die Anregung zur künstlichen Darstellung des Ultramarins gegeben haben. Inwiefern die Ultramarinformeln der ersten und zweiten Bestimmung entsprechen, ist bereits vom Verf. entwickelt worden; nur der dritte Gesichtspunkt bleibt hier noch zu erörtern übrig. Diesem Zweck diene folgende Zusammenstellung:

a) Kieselarme Reihe.

Kaolin:	$H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O$
Kaolin mit Soda geglüht:	$Na_2Al_2Si_2O_8$
Weisses Ultramarin:	$Na_2Al_2Si_2O_8 + Na_2S$
Blaues Ultramarin:	$4(Na_2Al_2Si_2O_8) + Na_2S_4$
Nosean:	$2(Na_2Al_2Si_2O_8) + Na_2SO_4$
Hauyn:	$2\left(\left.\begin{matrix}Na\\ca\end{matrix}\right\}_2 Al_2Si_2O_8\right) + \left.\begin{matrix}Na\\ca\end{matrix}\right\}_2 SO_4$
Frischer Sodalith:	$3(Na_2Al_2Si_2O_8) + 2\,NaCl$

β) *Kieselreiche Reihe.*

Hypothetisches Grundsilicat:	$H_2Al_2Si_3O_{10} + 2H_2O$
Dasselbe mit Soda geglüht:	$Na_2Al_2Si_3O_{10}$
Mesotyp (Natrolith):	$Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2H_2O$
Zersetzter Sodalith:	$Na_2Al_2Si_3O_{10}$ (mit Spuren von NaCl)
Hypothet. weisses Ultramarin:	$Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2Na_2S$
Blaues Ultramarin:	$2(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + Na_2S_4$
Rothes " :	$5(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + 2Na_2S_5$
Gelbes " :	$2(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + Na_2S_3O_4$

Die hier benutzten Mineralformeln sind ältere und wol eben so unzuverlässig wie die Ultramarinformeln. Hieraus überträgt sich eine grosse Unsicherheit in jede weitergehende Benutzung derselben. Namentlich ist es zu beklagen, dass der Lasurstein und das daraus gewonnene natürliche Ultramarin zur Betrachtung nicht herbeigezogen werden können. Der Lasurstein besteht ohne Zweifel aus einem Gemenge verschiedener Mineralien und auch die Ultramarinsubstanz in demselben, welche ehemals durch mechanische Scheidung daraus gewonnen wurde, mag niemals hinlänglich rein erhalten worden sein, um aus den Analysen derselben eine zuverlässige Formel ableiten zu können. Es ist jedoch niemals bezweifelt worden, dass das natürliche und das künstliche Ultramarin im Zustand wirklicher Reinheit chemisch identische Substanzen sein würden. Hierfür sprechen die Analysen von Clement und Desormes sowie von Chr. Gmelin zusammengenommen mit dem qualitativen Verhalten deutlich genug, wenn dieselben auch zu einer Formelberechnung nicht ausreichen. —

Rudolf Rickmann[1]) (in Kalk bei Cöln a. Rh.) veröffentlichte die Resultate seiner Arbeiten über die Constitution des Ultramarins. Wir theilen das Wesentlichste aus der Abhandlung mit, dabei bemerkend, dass in dem allgemeinen Theile seiner Arbeit, hinsichtlich dessen wir auf das Original verweisen, der Verf. über die Bildungsweise des Blau aus Weiss sich dahin äussert, dass Ritter schon dieselbe auf einen Austritt von Natrium zurückführe, dieser Ansicht hätten sich auch Knapp und Ebell und R. Hoffmann angeschlossen, während dagegen Philipp den Uebergang durch Hinwegnahme von Natriummonosulfid erklärt und Lehmann denselben als einen Oxydationsprocess auffasst. (Gegen die Behauptung, dass Knapp und Ebell derselben Ansicht seien wie Ritter, legt Fr. Knapp[2]) entschieden Protest ein.) Der Verf. bespricht das Weiss und das Blau in folgender Weise: α) *Ultramarin-Weiss.* Als Rohmaterialien zur Darstellung des Ultramarins verwendet man Kaolin, Soda oder Glaubersalz, Kohle und Schwefel. Hauptbedingung zur Erlangung eines guten Produktes sind feine Vertheilung, gute Mischung und Trockenheit des Rohmaterials. Die Mischungsverhältnisse dieser Rohmaterialien können

---

1) Rudolf Rickmann (eingesendet den 30. Decbr. 1878), Dingl. Journ. 232 p. 164; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2013; Chem. Zeit. 1879 Nr. 22 p. 284.

2) Dingl. Journ. 232 p. 384.

nach den Versuchen von Knapp und Ebell sehr wechseln. Sehr häufig wird folgende von Gentele angegebene Mischung (Ultramarinsatz) angewendet: 100 Th. Kaolin, 100 Th. Soda, 60 Th. Schwefel und 12 Th. Kohle. Ein nach diesen Verhältnissen hergestellter Satz wurde in einem hessischen Tiegel 5—6 Stunden bei Luftabschluss einer hellen Rothglut ausgesetzt. Es gab ein etwas zusammengesintertes poröses Produkt von durchgängig graurother Farbe. Dasselbe hinterliess nach gehörigem Auswaschen mit Wasser ein gelblich weisses Produkt; es ist das zuerst von Ritter dargestellte Ultramarinweiss. Ein etwas reineres Ultramarinweiss wurde durch Glühen des folgenden Satzes erhalten: 100 Thle. Kaolin, 90 Thle. calcinirtes Glaubersalz und 17 Thle. Kohle. Während das nach dem ersten Verfahren dargestellte Ultramarinweiss beim Erhitzen sehr schnell in Grün und Blau überging, zeigte sich das mittels des zweiten Satzes dargestellte Produkt beständiger gegen obige Einflüsse. Die Erklärung zu diesem verschiedenen Verhalten ist leicht zu finden. Bekanntlich geht Ultramarinweiss durch Erhitzen mit Schwefel in Grün und hierauf in Blau über. Bei dem nach dem ersten Verfahren dargestellten Ultramarinweiss war jedenfalls noch unzersetzter Schwefel zugegen, welcher in schweflige Säure übergeführt, eine bläuende Wirkung geltend machte.

Die Analyse beider Sorten Ultramarinweiss ergab folgende Werthe:

	I	II
Al_2SO_3	30,14	30,51
Na_2O	27,76	28,20
SiO_2	35,88	35,57
S (als H_2S)	4,05	4,06
S (abgeschieden)	2,17	1,66

Durch die folgenden Versuche sollte festgestellt werden, ob zur Entstehung des Ultramarinweiss sämmtliche oben angegebene Verbindungen nothwendig sind, und in welcher Form ihre Anwendung zulässig ist. Zunächst wurde ein Gemenge von 100 Th. Thonerde, 120 Th. Kieselsäure und 60 Th. Natron längere Zeit dem Glühen unterworfen. Es entstand ein grauweisses Produkt, dessen Zusammensetzung einem Natriumaluminiumsilicat von der Formel $Na_2Al_2(SiO_4)_2$ entsprach. Dasselbe ging beim Erhitzen mit Schwefel bei Luftzutritt in ein sehr helles Blau über. Da bei diesem Versuche noch die Möglichkeit vorlag, dass nicht alles Natrium durch die Kieselsäure gebunden sei und mit dem angewendeten Schwefel Natriumsulfid bildet, welches dann beim Rösten die Bläuung verursacht, wurde statt des Schwefels gasförmige Chlorwasserstoffsäure zum Bläuen verwendet. Hierbei zeigte sich die Richtigkeit der eben ausgesprochenen Vermuthung; es wurde kein Blau erhalten. Erst nachdem das Doppelsilicat längere Zeit mit einer entsprechenden Menge Natriumsulfid geglüht war, wurde auch mittelst gasförmiger Chlorwasserstoffsäure ein intensives Blau erhalten. Bei einem zweiten Versuch wurde das Doppelsilicat direkt mit Schwefel bei Luftabschluss geglüht; es entstand nach der Behandlung mit Chlorwasserstoff nur wieder ein sehr helles Blau, welches aber sehr intensiv wurde,

wenn das Doppelsilicat vor dem Erhitzen mit Schwefel und einer bestimmten Menge Aetznatron versetzt war. Ein gleiches Resultat wurde erhalten, wenn man über das mit Aetznatron behandelte Doppelsilicat Schwefelwasserstoff leitete. Zur Bestätigung, dass es in der That das *Natriumsulfid* ist, welches dem Ultramarinweiss seine charakteristischen Eigenschaften verleiht, und nicht etwa irgend eine andere Schwefelverbindung, wie Aluminiumsulfid und Siliciumsulfid, wurde einestheils über erhitzte Thonerde und anderntheils über erhitzte Kieselsäure längere Zeit Schwefelwasserstoff geleitet; es hatte jedoch gar keine Einwirkung stattgefunden. Jetzt war noch die Frage zu erledigen, ob der Schwefel als Monosulfid- oder Polysulfid- oder Schwefeloxydverbindung wirksam ist. Zu diesem Zwecke wurde in mehreren Versuchen unter sonst gleichen Umständen der Schwefel in Form 1) von Natriummonosulfid (durch Reduktion des Natriumsulfates dargestellt), 2) von Schwefelleber, welche sehr reichhaltig an Polysulfiden war, 3) von Natriumthiosulfat und 4) von Natriumsulfat dem Doppelsilicat geboten. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten: Die Mischung 1 ergab ein sehr intensives Blau, 2 ein helleres Blau, 3 und 4 liessen sich nicht in Ultramarinblau überführen. Der Verf. schliesst hieraus, dass es das Natriummonosulfid ist, welches dem Ultramarinweiss seine charakteristischen Eigenschaften verleiht. Es sollte durch fernere Versuche festgestellt werden, ob die Kieselsäure und die Thonerde wesentliche Bestandtheile des Ultramarinweiss sind. Zunächst wurde zur Elimination der Kieselsäure ein reines Natriumaluminat dargestellt, welches sowol mit Schwefel, als auch mit Schwefelnatrium und im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt wurde. Es ergab sich, dass keines der so erhaltenen Produkte bläuungsfähig war. Erst nach Zusatz von Kieselsäure wurde ein Blau erhalten. Ferner wurde ein Gemenge von Kieselsäure und Natriumsulfid zwecks Elimination der Thonerde längere Zeit der Rothglut ausgesetzt. Es entstand ein stark gesintertes, grün gefärbtes Produkt, welches von einzelnen blauen Flocken durchzogen war. Bei genauerer Untersuchung ergab sich jedoch, dass das so erhaltene Produkt Spuren von Thonerde enthielt. Ebenso wurde durch Erhitzen von Schwefelnatrium mit Natriumsilicat und nachherigem Behandeln mit gasförmiger Chlorwassertoffsäure ein hell gefärbtes Ultramarinblau erhalten [1]). Da nun aber auch dieses sich aluminiumhaltig erwies, wurden die eben beschriebenen Versuche mit absolut aluminiumfreien Stoffen wiederholt, wobei sich zeigte, dass die oben erhaltene Bläuung dem geringen Aluminiumgehalt zuzuschreiben sei. Zur Bestätigung wurden zwei Versuche unter sonst gleichen Verhältnissen neben einander angestellt; bei dem einen war das Aluminiumsilicat durch Natriumsilicat ersetzt, während bei dem andern das Natriumaluminiumsilicat zur Anwendung kam; aus dem letzteren Ge-

1) Hierauf gestützt, wurde in einer früher von dem Verf. veröffentlichten Mittheilung (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 2013) das Aluminium als nicht zur Constitution des Ultramarins gehörig aufgefasst.

menge wurde ein sehr gutes Blau erhalten, während der erstere Versuch zu einem negativen Resultat führte. Fasst man die so erhaltenen Resultate zusammen, so ergiebt sich nach der Meinung des Verf.'s, dass das Ultramarinweiss eine Verbindung von Natriumaluminiumsilicat mit Natriumsulfid ist. Ob die Zusammensetzung des ersteren eine constante ist, mag dahin gestellt bleiben. So nimmt R. Hoffmann in seinem kieselreichen Ultramarinweiss ein anderes Silicat als im kieselarmen Ultramarinweiss an. Ob diese Annahme eine berechtigte sei, wäre nach der Meinung des Verf.'s erst zu entscheiden, wenn es gelingt, das dem sogen. kieselreichen Ultramarinblau entsprechende Weiss isolirt und rein darzustellen. Die von dem Verf. nach dieser Richtung hin angestellten Versuche haben ergeben, dass das von R. Hoffmann angenommene kieselreiche Ultramarinweiss wahrscheinlich nicht besteht; versetzt man 1 Mol. Thon mit 1 Mol. Kieselsäure und 1 Mol. Soda, so entsteht ein Doppelsilicat von der Formel $Na_2Al_2Si_3O_{10}$. Glüht man dieses Doppelsilicat mit 2 Mol. Na_2S, so müsste das von R. Hoffmann angegebene kieselreiche Ultramarinweiss: $Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2\,Na_2S$ entstehen. Jedoch erhält man direkt ein dunkles Ultramarinblau, woraus sich schliessen lässt, dass die am Aluminiumsilicat überschüssig gebundene Kieselsäure direkt auf das Natriummonosulfid einwirkt, und dass in dem sogen. kieselreichen Ultramarin dasselbe Silicat vorhanden ist, wie im kieselarmen.

Der Verf. sucht nun zu einer Formel zu gelangen. Nimmt man für das Doppelsilicat die oben erhaltene Formel $Na_2Al_2(SiO_4)_2$ an, so ergiebt sich den analytischen Funden gemäss, dass das Doppelsilicat zur Bildung von Ultramarinweiss mit Natriummonosulfid im Verhältniss wie 2 : 1 zusammengetreten ist. Man gelangt somit zu der Formel $(Na_2Al_2[SiO_4]_2)_2.Na_2S$; dieser würden folgende Werthe entsprechen:

Al_2O_3	31,02
Na_2O	28,00
SiO_2	36,15
S	4,82

In dem sogenannten kieselreichen Ultramarin ist der Schwefelgehalt zu gross, um die oben aufgestellte Formel als einen Ausdruck dafür gelten lassen zu können. Vielmehr müsse man annehmen, dass in diesem das Verhältniss des Doppelsilicates zum Natriumsulfid wie 1 : 1 ist, so dass also das dem kieselreichen Ultramarinblau entsprechende Weiss, falls es überhaupt existirt, die Formel $Na_2Al_2(SiO_4)_2.Na_2S$ besitzen würde. Letztere Formel stellt R. Hoffmann für das kieselarme Ultramarinweiss auf. Legt man die analytischen Werthe zu Grunde, so entspricht die von dem Verf. angenommene Formel denselben besser als die von R. Hoffmann aufgestellte. In keiner Uebereinstimmung mit der Bildungsweise und den durch die Analyse erhaltenen Werthen des Ultramarinweiss steht die von Lehmann[1]) aufgestellte

1) Jahresbericht 1878 p. 485.

Formel. Im Folgenden giebt der Verf. eine Zusammenstellung der analytischen Zahlen, sowie der von den einzelnen aufgestellten Formeln verlangten Werthe:

	Berechnet:			Gefunden:		
	Hoffmann	Lehmann	Rickmann	Hoffmann	Ritter	Rickmann
Si . . .	15,4	16,1	17,3	17,0	18,2	16,6
Al . . .	15,0	15,8	16,9	16,6	16,6	16,2
Na . . .	25,4	17,6	21,3	21,5	19,0	20,9
S als H_2S .	8,9	18,4	4,9	4,2	4,6	4,1
O . . .	35,3	32,1	39,6	38,4	39,7	40,6
S (ausgesch.)	—	—	—	2,2	1,5	1,6

Hoffmann: $Na_2Al_2Si_2O_8 + Na_2S$ Rickmann: $(Na_2Al_2Si_2O_8)_2.Na_2S$

Lehmann: $2\left\{\begin{matrix}Na_2S\\Na_2S\end{matrix}\right\} S + 3\,Al_2Si_2O_7$.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, stimmen die von den verschiedenen Analytikern erhaltenen Zahlen mit einander, so dass man wohl zu der Annahme berechtigt ist, die durch die Analyse erhaltenen Werthe als maassgebend für die Zusammensetzung des Ultramarinweiss anzunehmen. Diesen Werthen entspricht am besten die von Verf. aufgestellte Formel: $(Na_2Al_2[SiO_4]_2)_2.Na_2S$.

β) Ultramarin-Blau. Die Ueberführung der Ultramarinmuttersubstanz in Ultramarinblau geschieht durch Rösten auf Zusatz von Schwefel (Blaubrennen); hierbei geht das Ultramarinweiss sehr schnell zuerst in Grün und dann in Blau über. Schon Gentele hat bekanntlich festgestellt, dass Ultramaringrün durch Erhitzen mit Schwefel bei Luftabschluss nicht blau wird, dass also nicht der Schwefel als solcher die Eigenschaft hat, das Blauwerden zu bewirken. Vielmehr ist es die entstehende schweflige Säure, welche, wie (nach den Arbeiten von Knapp und Ebell) überhaupt alle Säureanhydride, eine bläuende Wirkung besitzt. Was die Art der Einwirkung der schwefligen Säure (und somit aller Bläuungsmittel) anbelangt, so machte bereits Ritter darauf aufmerksam, dass bei dem Blaubrennen stets eine gewisse Menge des entsprechenden Natriumsalzes gebildet werde. Dieser Thatsache ist von früheren Forschern wenig Beachtung geschenkt worden, erst neuerdings ist wieder darauf hingewiesen worden. Wie weiter gezeigt werden wird, ist gerade die Menge des gebildeten Natriumsalzes ein Mittel, um den Bläuungsprocess verfolgen und erklären zu können. Zu dem Ende wurde ein Ultramarinweiss, dessen Zusammensetzung durch die Analyse ermittelt war, mittelst Chlorwasserstoff in Ultramarinblau übergeführt. Hierauf wurde mit Wasser ausgewaschen, der Rückstand zerrieben, wieder mit Salzsäure behandelt und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis im Filtrat kein Natrium mehr nachzuweisen war.

Im Filtrat wurde der Natrium- und Aluminiumgehalt bestimmt, sowie auch das resultirende Ultramarinblau analysirt:

	Ultramarinweiss	Ultramarinblau
Al_2O_3	30,74	27,14
Na_2O	28,33	19,48
SiO_2	35,42	35,25
S (als H_2S)	4,11	3,88
S (ausgeschieden)	1,40	2,12
	Na_2O	8,89 } im Filtrat.
	Al_2O_3	3,34 } im Filtrat.

Die Menge des dem Ultramarinweiss entzogenen Natriums von 8,89 Proc. Na_2O = 6,60 Proc. Natrium entspricht, auf die Formel:

$$(Na_2Al_2[SiO_4]_2)_2 . Na_2S$$

bezogen, fast 2 Na, welche 7,09 Proc. Natrium verlangen. Die Differenz von 0,49 Proc. ist wol dadurch zu erklären, dass es sehr schwierig ist, das Ultramarinweiss seiner ganzen Masse nach in Blau überzuführen. Hiernach gelangt man zu folgender empirischer Formel des Ultramarinblau: $(Na_2Al_2[SiO_4]_2)_2 . Na_2S = Na_6Al_4Si_2O_8S - Na_2 = Na_4Al_4SiO_8S$.

Nun tauchen folgende Fragen auf: 1) Wird das Natrium dem Sulfid oder dem Silicat entzogen? 2) Beruht der Bläuungsprocess nur auf einer Entziehung von Natrium, oder laufen noch andere Reaktionen nebenher? Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff kann die Reaktion in folgender Weise verlaufen:

$$(Na_2Al_2[SiO_4]_2)_2 . Na_2S + 2\,HCl = 2\,Na_2Al_2(SiO_4)_2 + 2\,NaCl + H_2S.$$

Es wäre also sowol jede Bildung eines Sulfides, sowie die einer Schwefel-Sauerstoff-Verbindung ausgeschlossen; es wird vielmehr aller Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff entweichen, da, wie durch Versuche erwiesen, eine weitere Einwirkung desselben auf Natriumaluminiumsilicat nicht stattfindet. Somit müsse man annehmen, dass das bläuende Mittel nicht dem im Ultramarinweiss enthaltenen Natriumsulfid, sondern wahrscheinlich dem Natriumsilicat das Natrium entzieht. Im letzteren Fall würde sich die Reaktion durch folgendes Schema veranschaulichen lassen:

$$(Na_2SiO_3, Al_2SiO_5)_2 Na_2S + 2\,HCl = Na_2Al_2(SiO_4)_2 + 2\,NaCl + H_2O + \\ + (Al_2SiO_5 + SiO_2 + Na_2S)$$

$$Al_2SiO_5 + SiO_2 + Na_2S = Na_2SSiO_2, Al_2SiO_5$$

Dieser Reaktion gemäss wäre im Ultramarinblau als wesentliche Schwefelverbindung ein Natriumsulfosilicat enthalten, d. h. ein Natriumsilicat, in welchem der in direkter Bindung mit dem Natrium stehende Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Dafür, dass die Reaktion in der eben angegebenen Weise verläuft, sprechen noch besonders folgende Erscheinungen. Das bläuende Mittel entzieht dem Ultramarinweiss nicht nur Natrium, sondern auch eine gewisse Menge Aluminium (es wurden oben im Filtrat 3,34 Proc. Al_2O_3 gefunden). Daraus folgt, dass beim Bläuungsprocess besonders das Doppelsilicat zersetzt wird. Ferner entwickelt sich verhältnissmässig nur sehr wenig Schwefelwasserstoff bei der Bläuung, um eine vollständige Zersetzung des Natriumsul-

fides annehmen zu können. Noch andere wichtige Thatsachen, welche für die Bildung des Sulfosilicates sprechen, ergeben sich bei Betrachtung der zweiten Frage. Es handelt sich darum, zu entscheiden, ob der Bläuungsprocess nur auf einen Austritt von Natrium, bei Ausschluss aller anderen Reaktionen, wie R. Hoffmann annimmt, beruht, oder ob auch noch andere Zersetzungen statthaben. R. Hoffmann geht hierbei von der Einwirkung des Chlors als Bläuungsmittel aus, und in diesem Falle wäre es denkbar, dass dem Ultramarinweiss bei der Ueberführung in Blau einfach Natrium in Form von Chlornatrium entzogen wird, ohne dass weitere Reaktionen veranlasst werden. Verf. hat jedoch die Beobachtung gemacht, dass Chlor, welches völlig frei von Wasser und Salzsäure ist, nur sehr schwach bläuend wirkt, dass also dasselbe wahrscheinlich seine bläuende Kraft hauptsächlich einem Gehalt an Chlorwasserstoffsäure verdankt und, hiervon befreit, nur dadurch bläuend wirkt, dass es aus den im Ultramarinweiss enthaltenen Sulfit- und Thiosulfatverbindungen schweflige Säure frei macht, welche eine Bläuung verursacht. Wendet man als bläuendes Mittel z. B. Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure oder Schwefelsäureanhydrid an, so wird neben der Entziehung von Natrium noch eine andere Reaktion stattfinden; es wird noch Sauerstoff entzogen werden, welcher mit dem aus der Chlorwasserstoffsäure frei werdenden Wasserstoff Wasser bildet, oder bei der Entstehung von Natriumsalzen (Sulfit oder Sulfat) in Anspruch genommen wird:

$$Na_2SiO_3.Al_2SiO_5,Na_2S + 2HCl = 2NaCl + H_2O + Na_2SSiO_2,Al_2SiO_5,$$
$$Na_2SiO_3,Al_2SiO_5,Na_2S + SO_3 = Na_2SO_4 + Na_2SSiO_2,Al_2SiO_5,$$
$$Na_2SiO_3,Al_2SiO_5,Na_2S + SO_2 = Na_2SO_3 + Na_2SSiO_2,Al_2SiO_5.$$

Dass diese Reaktionen in der That stattfinden, ist nach des Verf.'s Meinung durch folgende Versuche bewiesen: Ueber ein in einem Glasrohr bis zur angehenden Rothglut erhitztes Ultramarinweiss wurde so lange dampfförmiges Schwefelsäureanhydrid geleitet, bis ersteres in ein intensives Blau verwandelt war. Das entstandene Blau wurde ausgewaschen und das Waschwasser auf schweflige Säure und Schwefelsäure geprüft. Die erstere war nur in Spuren vorhanden, während eine sehr starke Schwefelsäure-Reaktion auftrat. Wäre bei der Bläuung nur Natrium entzogen worden, so hätte sich Natriumsulfid bilden müssen und kein Natriumsulfat. Wendet man statt Schwefelsäureanhydrid gasförmigen Chlorwasserstoff als Bläuungsmittel an, so wird, wenn nur Natrium entzogen wird, Wasserstoff frei werden, andernfalls wird sich Wasser bilden. Zur Entscheidung dieser Frage wurden die beim Bläuungsprocess sich bildenden Gase und Dämpfe durch ein mit Kalilauge gefülltes Gefäss geleitet. Es zeigte sich, dass Alles absorbirt wird, so dass also keine Bildung von Wasserstoff stattfindet. Nach diesen Versuchen lässt sich, wie der Verf. glaubt, der Bläuungsprocess nur durch die Annahme eines Natriumsulfosilicates erklären; diese sei durch folgende Thatsachen begründet: 1) bei der Bläuung werden nur geringe Mengen von Schwefelwasserstoff usgetrieben; 2) bei Anwendung der gasförmigen Chlorwasserstoffsäure

als Bläuungsmittel entsteht neben Chlornatrium noch Wasser und kein Wasserstoff; 3) bei Anwendung von Säureanhydriden bilden sich die denselben entsprechenden Natriumsalze. Wenn nach anderen Anschauungen der Uebergang in Blau durch eine Bildung von Natriumpolysulfiden (Natriumtetrasulfid, Natriumpentasulfid) bedingt ist, so müsse diese Umwandlung auch durch andere eine Entstehung von Polysulfiden verursachende Mittel bewirkt werden. Ein Polysulfid entsteht aus einem Monosulfid nicht allein durch Natriumentziehung: $5\,Na_2S - 8\,Na = Na_2S_5$, sondern auch durch Zugabe von Schwefel: $Na_2S + 4\,S = Na_2S_5$. Hiernach müsste Ultramarinweiss mit Schwefel behandelt in Blau übergehen. Dies ist jedoch nicht der Fall; glüht man Ultramarinweiss bei vollständigem Luftabschluss mit Schwefel, so findet keine Bläuung statt.

Der Verf. nimmt die Gelegenheit wahr, die Ansichten Lehmann's (a. a. O.) über den Bläuungsprocess einer kritischen Betrachtung zu unterwerfen. Lehmann stellt für die verschiedenen Ultramarine folgende Formeln auf:

$$\text{Weiss: } 2\left\{\begin{matrix}Na_2S\\Na_2S\end{matrix}\right\}S + 3\,Al_2Si_2O_7$$

$$\text{Grün: } 2\left\{\begin{matrix}Na_2S\\Na_2O\end{matrix}\right\}S + 3\,Al_2Si_2O_7$$

$$\text{Blau: } 2\left\{\begin{matrix}Na_2O\\Na_2O\end{matrix}\right\}S + 3\,Al_2Si_2O_7$$

Die Ueberführung von Weiss und Grün in Blau erklärt er für einen Oxydationsprocess:

$$[2\,Na_4OS_2 + 3\,Al_2Si_2O_7] + 4\,Na_2O + 2\,O + 3\,Al_2Si_2O_4 = 2\,[2\,Na_4O_2S + 3\,Al_2Si_2O_7].$$

Verf. erhebt gegen diese Annahme nur zwei Einwände: Nach Lehmann's Erklärung würde die schweflige Säure nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff bläuend wirken. Diese Auffassung wird durch folgenden Versuch widerlegt. Leitet man schweflige Säure durch ein Rohr, in welches man, nachdem alle Luft durch schweflige Säure ausgetrieben war, Ultramarinweiss gebracht, so findet beim Erhitzen die Bläuung in gleicher Weise wie bei Luftzutritt statt. Die Annahme eines Sulfosilicates von der Formel Na_2SSiO_2 als charakteristische Verbindung im Ultramarinblau steht mit den Eigenschaften dieses Körpers im Einklang. Nur eine Erscheinung bedarf noch einer Erklärung, da dieselbe gegen jene Annahme spricht; jedoch ist dieser Widerspruch nur ein scheinbarer. Durch Behandlung von Ultramarinblau mit Mineralsäuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, scheidet sich eine beträchtliche Menge von Schwefel ab, während nach obiger Formel aller Schwefel als Schwefelwasserstoff entweichen müsste: $Na_2SSiO_2 + 2\,HCl = 2\,NaCl + SiO_2 + H_2S$. Der Ursprung des abgeschiedenen Schwefels ist darin zu suchen, dass in der Muttersubstanz stets eine gewisse Menge Polysulfid enthalten ist, welches beim Bläuungsprocess in folgender Weise zersetzt wird:

$$Na_2SiO_3.Na_2S_5 + SO_2 = Na_2SO_3 + Na_2SSiO_2 + 4\,S;$$

wird ferner schweflige Säure als bläuendes Mittel angewendet, wie dies ja immer im Grossen der Fall ist, so wirkt dieselbe nicht nur auf das

Silicat, sondern auch mehr oder minder auf das Sulfid ein, so dass neben der eigentlichen Reaktion auch noch die folgenden Umsetzungen stattfinden:

$$2 Na_2S + 3 SO_2 = 2 Na_2S_2O_3 + S \text{ und } 2 Na_2S_2O_3 + 3 SO_2 = 2 Na_2S_3O_6 + S.$$

Wendet man eine Mineralsäure zur Zersetzung des Mineralblau an, so wird dieselbe nach dem Verf. auf obige Verbindungen nach folgenden Gleichungen einwirken:

$$Na_2S_2O_3 + 2 HCl = 2 NaCl + SO_2 + H_2O + S \text{ und}$$
$$3 Na_2S_3O_6 + 4 HCl = Na_2SO_4 + 4 NaCl + 6 SO_2 + 2 H_2O + 2 S,$$

oder, da auch im Ultramarinblau noch unzersetztes Sulfid enthalten ist, könne noch folgende Reaktion vor sich gehen:

$$2 Na_2S + Na_2S_2O_3 + 6 HCl = 6 NaCl + 3 H_2O + 4 S.$$

Wendet man als Bläuungsmittel gasförmige Chlorwasserstoffsäure an, so wird dieselbe aus den immer in geringer Menge in der Muttersubstanz enthaltenen Sulfit- und Thiosulfatverbindungen schweflige Säure entbinden, welche dann eine Bildung obiger Verbindungen hervorruft. Es geht auch beim Blaubrennen, wie dasselbe im Grossen geschieht, ein Theil des vorhandenen Natriumsulfides in Natriumsulfit und Thiosulfat über. Durch Einwirkung von Mineralsäuren auf das so entstandene Ultramarinblau wird einestheils aus diesen Verbindungen schweflige Säure entwickelt und anderntheils aus dem Sulfosilicat Schwefelwasserstoff; beide zersetzen sich unter Abscheidung von Schwefel nach der Gleichung: $2 H_2S + SO_2 = 2 H_2O + 3 S$. Schliesslich, sagt der Verf., sei es nicht unmöglich, dass ein Theil des Schwefels, welcher sich auf Zusatz von Säuren aus dem Ultramarinblau abscheidet, schon als solcher darin enthalten ist und entweder aus dem ersten Glühprocess oder auch aus dem Röstprocess stammt, indem er bei diesen Operationen nicht zur vollständigen Umsetzung gelangt. Es ergiebt sich daraus, dass die Analyse in diesem Punkt vollständig im Stich lässt. Sie giebt durchaus kein klares Bild von den wirklichen Verbindungsverhältnissen des Schwefels. Man kann mit deren Hülfe durchaus nicht feststellen, ob die Menge des ausgeschiedenen oder des als Schwefelwasserstoff auftretenden Schwefels ursprünglich in den erhaltenen Verhältnissen im Ultramarin enthalten war, eben weil diese Produkte nicht direkt und mittelbar aus den entsprechenden Verbindungen hervorgehen, sondern zum Theil sekundären Processen ihre Bildung verdanken. Deshalb darf man wol mit Recht den durch die eben behandelte Erscheinung hervorgerufenen Widerspruch gegen die Annahme eines Sulfosilicates einen scheinbaren nennen. Wie gesagt wurde, wirkt das bläuende Mittel nicht allein auf das Natrium, sondern auch mehr oder weniger auf das Aluminium ein. Der Bläuungsprocess wird sich also nicht glatt nach der Reaktion:

$$(Na_2SiO_3, Al_2SiO_5)_2.Na_2S + 2 HCl = 2 NaCl + H_2O + (Na_2SiO_3, Al_2SiO_5 + + Na_2SSiO_2, Al_2SiO_5) \quad . \quad I$$

vollziehen, sondern es wird nebenher auch in einem gewissen Grade folgende Zersetzung stattfinden:

$(Na_2SiO_3,Al_2SiO_5)_2Na_2S + 6\,HCl = Al_2Cl_6 + 3\,H_2O + (Na_2SiO_3,Al_2SiO_5 +$
$+ Na_2SiO_3 + Na_2SSiO_2)$. II

Bleibt noch ein gewisser Theil des Ultramarinweiss unzersetzt, so dass ein Zwischenprodukt entsteht, wie es sich vielleicht im Ultramaringrün findet, welches man als ein Gemenge von unzersetztem Ultramarinweiss mit gebildetem Blau ansehen kann, so tritt zu den als I und II angeführten Verbindungen noch der Körper $(Na_2Al_2[SiO_4]_2)_2Na_2S$. Die Analyse eines Ultramaringrün ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Al_2O_3	29,22	29,45
Na_2O	24,98	25,29
SiO_2	39,31	39,67
S	6,49	5,29

Diesen Zahlen entspricht also fast genau ein Gemisch von 2 Th. der Verbindung I, 1 Th. der Verbindung II und 1 Th. Ultramarinweiss. Findet eine vollständige Umwandlung in Ultramarinblau statt, so kommen nur die beiden Verbindungen I und II in Betracht, von denen II nur durch Nebenreaktion entsteht. Ein sogenanntes kieselarmes Ultramarinblau war, wie folgt, zusammengesetzt:

	Gefunden	Berechnet
Al_2O_3	31,89	31,95
Na_2O	21,67	22,33
SiO_2	39,95	40,28
S	6,17	5,51

Eine ähnliche Zusammensetzung giebt, wie die daneben stehenden Zahlen zeigen, ein Gemenge von 6 Th. der Verbindung I und 1 Th. der Verbindung II. Bei dem kieselreichen (besser gesagt: schwefelreichen) Ultramarin genügt nicht, wie schon angeführt, die Annahme von 1 Mol. Na_2S auf 2 Mol. Doppelsilicat, sondern man muss annehmen, dass in diesem Fall gleiche Moleküle Na_2S mit gleichen Molekülen Doppelsilicat verbunden sind. Bei der Ueberführung in Blau können sich alsdann folgende Reaktionen vollziehen:

$Na_2SiO_3,Al_2SiO_5.Na_2S + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O + (Na_2SSiO_2,Al_2SiO_5)$. III
$Na_2SiO_3,Al_2SiO_5,Na_2S + 6HCl = Al_2Cl_6 + 3H_2O + (Na_2SiO_3 + Na_2SSiO_2)$. IV

	Die Analyse eines kieselreichen Ultramarinblau ergab:	2 Th. der Verb. III und und 1 Th. der Verb. I verlangen:
Al_2O_3	26,97	27,45
Na_2O	23,04	23,49
SiO_2	39,20	38,72
S	10,89	10,32

Da die Formel für das kieselreiche Ultramarinweiss eine hypothetische ist, so kann man nicht behaupten, dass die unter III und IV angeführten Reaktionen wirklich verlaufen. Es wäre auch möglich, dass das kieselreiche Blau durch direkte Uebertragung der Kieselsäure auf Natriumsulfid entsteht: $Al_2Si_2O_7 + Na_2S = Na_2SSiO_2, Al_2SiO_5$. Es würde in diesem Fall überhaupt keine Bildung einer Muttersubstanz stattfinden, sondern direkt Ultramarinblau gebildet werden. Letztere

Behauptung findet eine wichtige Stütze darin, dass beim Glühen eines Gemenges von Thon und Schwefelnatrium direkt Ultramarinblau entsteht. So lange es nicht gelingt, wirklich das dem kieselreichen Ultramarinblau entsprechende Weiss darzustellen, möchte Verf. die letztere Erklärung für die Entstehung des kieselreichen Ultramarinblau als die richtigere nehmen. Wie der Verf. im Vorstehenden zu beweisen sich bemühte, ist nach seiner Anschauungsweise das künstliche Ultramarinblau nicht als chemisches Individuum, sondern als ein Gemenge verschiedener Verbindungen anzusehen, von welchen zwar eine als wesentliche, die Constitution bedingende, aufgefasst werden muss, während die übrigen als verunreinigende Nebenprodukte zu betrachten sind. Als wesentliche Verbindung trete das Natriumsulfosilicat in Verbindung mit Aluminiumsilicat auf. Ob letztere Verbindung als zur Constitution des Ultramarins nothwendig anzusehen ist, oder ob dieselbe nur Kieselsäure übertragend wirkt, bleibe einstweilen noch dahin gestellt, so lange es nicht gelingt, ein absolut aluminiumfreies Ultramarinblau darzustellen. Nach den bisherigen Erfahrungen könne man das Ultramarinblau in seiner reinsten Form als ein Natriumaluminiumsilicat betrachten, in welchem das Natriumoxyd durch Natriumsulfid ersetzt ist:

Natriumaluminiumsilicat: $Na_2OSiO_2,Al_2O_3SiO_2 = Na_2Al_2(SiO_4)_2$,
Ultramarinblau: $Na_2SSiO_2,Al_2O_3SiO_2 = Na_2SiO_2S,Al_2SiO_5$.

Die Bildung des Körpers lasse sich in folgender Weise erklären. Angenommen, man habe als Rohstoffe ein Gemisch von Kaolin, Kohle, Soda und Schwefel, so wird beim Glühen die Soda auf zweierlei Art wirken: sie wird aufschliessend auf den Kaolin wirken und so die Bildung eines Natriumaluminiumsilicats verursachen; gleichzeitig wird sie sich mit dem Schwefel zu Natriumsulfid umsetzen. Bei anhaltendem Glühen werden sich diese beiden Verbindungen zu Ultramarinweiss vereinigen. Durch das Blaubrennen wird das Ultramarinweiss nach den oben angeführten Reaktionen in die Verbindung: Na_2SSiO_2, Al_2SiO_5 (Ultramarinblau) übergeführt. Letztere Verbindung bildet sich auch schon direkt bei einem Zusatz von Kieselsäure zum Ultramarinsatz, oder wenn Thon mit Natriumsulfid geglüht wird. In diesem Fall wird wahrscheinlich die Kieselsäure direkt an das Natriumsulfid zur Bildung des Natriumsulfosilicates übertragen werden. Erstere Methode liefert das sogenannte *kieselarme*, letztere das *kieselreiche* Ultramarinblau [1]). —

Im Anschlusse an seine im vorigen Jahre veröffentlichte Arbeit über Ultramarin [2]) stellt Arthur Lehmann [3]) nun Betrachtungen an über das kieselarme blaue Ultramarin und seine Entstehung aus Weiss. Während alle Forscher, die sich mit dem Ultramarin beschäftigen, zu der Ansicht gekommen waren, dasselbe bestehe

1) Arthur Lehmann in Pasewalk hat an Rickmann's Arbeit Mancherlei auszusetzen. Vergl. Dingl. Journ. 233 p. 336.
2) Jahresbericht 1878 p. 484.
3) Arthur Lehmann, Dingl. Journ. 233 p. 233 und 331.

wesentlich aus Na, Al, Si, S und O, stellte Rickmann zuerst blaues Ultramarin durch Glühen eines Gemenges von Schwefelnatrium und Wasserglas im Strome trocknen Salzsäuregases dar. Es ist aber nach Rickmann das Gelingen dieser Reaktion nur schwer zu erzielen, und die Wiederholung des Versuches durch den Verf. wollte durchaus kein positives Resultat ergeben. Da ferner Rickmann keine Analyse des von ihm erhaltenen Produktes, das vollständig dem Handelsultramarin gleichen soll, giebt, so sei die in Aussicht gestellte ausführliche Arbeit zu erwarten. Obwol die Ultramarine des Handels keine sehr grossen Schwankungen in ihrer Zusammensetzung zeigen, so ist doch bisher von keinem nachgewiesen, dass es eine einheitliche Substanz ist. Dagegen ergeben zahlreiche Arbeiten, besonders die von Knapp und Ebell, sowie von Rickmann, dass selbst bei ausserordentlich wechselndem Verhältniss von Na, Al, Si und S schön gefärbte Ultramarine erhalten werden können. Es kann daher unmöglich jetzt eine Formel für Ultramarin aufgestellt werden, welche der für eine einheitliche chemische Substanz aus der Analyse hergeleiteten Bruttoformel oder der aus den Reaktionen dieser Substanz hergeleiteten und mit Berücksichtigung der Bruttoformel gebildeten Constitutionsformel an Werth gleicht. So seien die von R. Hoffmann gegebenen Formeln eben nur angenäherte Formeln für Marienberger Fabrikat, und die vom Verf. früher gegebenen sind nicht einmal dies, sondern sollen nur eine gewisse Reihe von Reaktionen versinnlichen, ohne dass auf sie als Bruttoformeln ein besonderer Werth gelegt worden ist. Die von Rickmann gegebene Formel für Blau stehe aber mit den Resultaten des Verf.'s im direktesten Widerspruch. Die wichtigste Reaktion der Ultramarine, welche augenblicklich bekannt ist, ist ihr Verhalten gegen flüssige Säuren; als solche ist vor allem flüssige Salzsäure benutzt worden. Nun sei aber, wie Verf. gezeigt hat, ein Unterschied zu machen zwischen der Einwirkung von concentrirter und sehr verdünnter Salzsäure auf Ultramarin. Sehr verdünnte Salzsäure zersetzt Ultramarin in der Art, dass eine der angewendeten Salzsäure äquivalente Menge Natrium, aber kein Aluminium ausgezogen wird. Da zudem durch die sehr verdünnte Salzsäure keine Kieselsäure frei gemacht wird, so schliesst Verf., dass die Ultramarine durch verdünnte Salzsäure in eine Substanz $Al_2Si_2O_7$ (aufgeschlossenen Thon) und in eine Na, S und O enthaltende Verbindung gespalten werden; diese letztere wird dann durch die Salzsäure in NaCl, H_2S, H_2O und S zersetzt. Bei Anwendung von concentrirterer Salzsäure verläuft die Reaktion im Uebrigen gleich, nur dass hier auch die Substanz $Al_2Si_2O_7$ weiter in Al_2Cl_6, SiO_2 und H_2O zersetzt wird. Es verhält sich also die Gruppe $Al_2Si_2O_7$ wie ein Säureanhydrid. Zu demselben Resultate kam auch R. Hoffmann, indem er zeigt, dass beim Schmelzen von Thon mit Ueberschuss von Soda für die Menge $Al_2Si_2O_7$ ein CO_2 ausgetrieben wird und die Verbindung $Na_2Al_2Si_2O_8$ entsteht. Das Anhydrid $Al_2Si_2O_7$ scheint sich nun nicht blos mit Oxyden zu Sauerstoffsalzen, mit Sulfiden zu Schwefelsalzen, sondern auch mit Ver-

bindungen $R_2O.nO$, $R_2S.nS$, $R_2O.nS$, $R_2S.nO$ (n vielleicht = 1) zu salzartigen Verbindungen vereinigen zu können. Diese letzteren wären gefärbte Ultramarine oder ihnen analoge Substanzen. Es muss aber hervorgehoben werden, dass in den untersuchten Ultramarinen das Verhältniss Na : Al durchaus nicht immer 1 : 1 ist, sondern dass sich folgende Atomverhältnisse ergeben:

	Ritter	R. Hoffmann	Knapp und Ebell	Lehmann
	Na : Al	Na : Al	Na : Al	Na : Al
Weiss . .	$8^1/_4$: 6	$9^3/_4$: 6	8 : 6	—
Blau . . .	—	$7^2/_3$: 6	8 : 6	$6^2/_3$: 6
Kieselarmes		Fabrikat		

Abgesehen von dem Verhältniss Na : Al unterscheiden sich weisses, grünes und blaues Ultramarin durch die Art der Natriumverbindung. Diese Natriumverbindungen möge man sich aus mNa_2O, nNa_2S, oS, d. h. aus Oxyd, Sulfid und additionellem Schwefel zusammengesetzt denken. Dann hat man (abgesehen von SiO_2) z. B. im

Weiss von Hoffmann . . . 13 Na_2S, 32 Na_2O, 30 Al_2O_3, (6 S),
Weiss von Knapp und Ebell . 12 Na_2S, 27 Na_2O, 29 Al_2O_3, (9,4 S).

Durch das Einklammern des additionellen Schwefels soll angedeutet werden, dass sowol Hoffmann als Knapp und Ebell annehmen, es sei im reinen Weiss kein additioneller Schwefel enthalten. Doch haben Letztere, die sich direkt hiermit beschäftigt haben, keine Analyse eines wirklich von additionellem Schwefel freien Weiss gegeben. Die Bläuung von Weiss oder Grün durch trocknes Salzsäuregas nach Knapp und Ebell lässt sich verhältnissmässig so leicht studiren, dass durch diese Methode der Bläuungsprocess wol bald eine gut bekannte chemische Reaktion sein wird. Zwar war der Verf. beim Studium der Bläuung durch Schwefelsäureanhydrid auf von Jenen unabhängigem Wege zu fast denselben Resultaten gekommen; doch ist die Bläuung durch SO_3 an und für sich schwieriger gut durchzuführen, und ein Ueberschuss des Reagenzes wirkt zerstörend auf das Ultramarin. Uebrigens liegt der Hauptunterschied der von Knapp und Ebell sowie vom Verf. in ihren Arbeiten über die Bläuung ausgesprochenen Ansicht in der verschiedenen Betrachtung der nach der Bläuung ausziehbaren Natriummengen; erstere ziehen nach der Bläuung von Weiss aus dem Reaktionsprodukt 5,63 Proc. Na_2O aus und betrachten die ausgezogene Menge als wesentlich die Reaktion mitbestimmend; der Verf. aber, ausgehend davon, dass in dem technischen Marienberger Grün und Blau der Natriumgehalt fast derselbe ist, und mit dem so energisch wirkenden SO_3 arbeitend, meinte, dass die von ihm bei der Bläuung von Grün beobachteten ausziehbaren Mengen von übrigens etwa 4,92 und 5,66 Proc. Na_2O von einer Nebenreaktion herrührten. Verf. glaubt jetzt, dass der Haupttheil des ausziehbaren Natriums in der unten an-

gedeuteten Weise die Reaktion mitbestimme, dass aber ein (mitunter sehr kleiner) Theil von einer Nebenreaktion herrühren könne. Bei der in der Praxis gebräuchlichen Methode ist die Bläuung theils nicht so vollständig, theils wird die ausziehbare Natriummenge dadurch sehr vermindert, dass das Natrium mit Säuren des Schwefels Salz bildet, die nicht auswaschbar sind. Im Marienberger Blau Nr. 6 sind dies z. B. 2,8 Proc. Na_2O. Nach Knapp's Methode lässt sich recht augenscheinlich zeigen, dass sich bei der Bläuung von Weiss und Grün der Gesammtschwefel so gut wie nicht ändere, was vorher R. Hoffmann und andererseits der Verf. nur durch Analyse des Produktes erschliessen konnten. Ferner zeigten Knapp und Ebell dass die Säuren des Schwefels, die sich im technischen Blau finden, nebensächlicher Natur sind, was R. Hoffmann, Jul. Philipp und der Verf. nur vermuthen konnten. Das überraschende Resultat Knapp und Ebell's, dass sich durch trocknen Chlorwasserstoff ein Blau erhalten lasse, welches fast kein Sulfid oder $S\alpha$ enthalte, war eine direkte Bestätigung der vom Verf. ausgesprochenen Ansicht, dass sein „Endprodukt Blau" keinen $S\alpha$ enthalte. Zwei Punkte veranlassen aber doch noch einige Bedenken: Während Knapp und Ebell angeben: „Nach wiederholtem Behandeln mit gasförmiger Salzsäure entwickelte das blaue Ultramarin mit flüssiger Salzsäure nur eine Spur Schwefelwasserstoff. Dabei schien mehr Chlornatrium gebildet zu werden, als der gleichzeitigen Abnahme des entwickelten Schwefelwasserstoffes entspricht", haben zwei vorläufige Versuche des Verf.'s doch immer fast eine Aequivalenz des ausziehbaren Na und des umgewandelten $S\alpha$ ergeben. Gäbe man letzteres als den normalen Verlauf der Reaktion zu und erklärte Abweichungen in der oben gegebenen Weise, so hätte man z. B. bei vollständiger Bläuung:

$$\underbrace{13\,Na_2S,\ 32\,Na_2O,\ 30\,Al_2O_3,\ 6\,S}_{\text{Weiss von R. Hoffmann}} = \underbrace{32\,Na_2O,\ 30\,Al_2O_3,\ 19\,S}_{\text{Endprodukt Blau}} + 26\,Na \quad (1)$$

$$\underbrace{12\,Na_2S,\ 27\,Na_2O,\ 29\,Al_2O_3,\ 9{,}4\,S}_{\text{Weiss von Knapp und Ebell}} = \underbrace{27\,Na_2O,\ 29\,Al_2O_3,\ 21{,}4\,S}_{\text{Endprodukt Blau}} + 24\,Na. \quad (2)$$

Was den zweiten Punkt betrifft, so müssten bei diesen beiden Bläuungen als von der Salzsäure herrührend 26 beziehendlich 24 Atome Wasserstoff austreten, was Knapp und Ebell nicht erwähnen und Verf. nicht beobachten konnte, oder es müssen 13 bezieh. 12 Sauerstoff noch in Reaktion treten, welche 13 oder 12 H_2O bilden würden. Dem gegenüber geben Knapp und Ebell an, dass das von ihnen angewendete Salzsäuregas frei von Sauerstoff gewesen sei. Es sei, nach dem Verf., aber ausserordentlich schwer, dies bei dem eintretenden Gas festzustellen, und es wird wol eine Wasserbestimmung in dem austretenden Gas am entscheidendsten sein. Verf. konnte seiner Zeit noch kein passendes Absorptionsmittel für Wasser bei Gegenwart von Salzsäure finden. Wenn Verf. daher den Satz aussprechen möchte: „Bei der Bläuung von Weiss oder Grün wird $S\alpha$ in $S\beta$ übergeführt, unter Austritt einer dem umgewandelten $S\alpha$ äquivalenten Menge Na und

unter Mitwirkung einer äquivalenten Menge Sauerstoff", so steht er damit zwar im Widerspruch mit Knapp und kann möglicher Weise durch den selbst angedeuteten Versuch geschlagen werden, giebt aber sonst damit nur die Ansicht von R. Hoffmann in etwas erweiterter Form wieder. Rechnet man in R. Hoffmann's Blau Nr. 6 für die Säuren des Schwefels 2,8 Proc. Na_2O ab, so bleiben:

a) In Procent . . . . $28,9\ Al_2O_3$, $20\ Na_2O$, $1,51\ S\alpha$, $4,62\ S\beta$
b) Nach Umrechnung der entsprechenden Menge Na_2O in Sulfid $28,9\ Al_2O_3$, $17\ Na_2O$, $3,68\ Na_2S$, $4,62\ S\beta$
c) In Molekülen und Atomen . . $28\ Al_2O_3$, $27\ Na_2O$, $5\ Na_2S$, $14^1/_2\ S\beta$
d) In Endprodukt Blau übergeführt $28\ Al_2O_3$, $27\ Na_2O$, $19^1/_2\ S$ [+ 10 Na].
Endprodukt Blau.

Es ist immerhin interessant, dass das „Endprodukt Blau", wie es sich aus Hoffmann's Weiss Nr. 1, aus Hoffmann's Blau Nr. 6 und aus Knapp und Ebell's Weiss herleitet, ziemlich angenähert die Formel hat:

$$3\ Na_2O.\ 2\ S.\ 3\ Al_2Si_2O_7.$$

Hoffmann's Grün Nr. 4 hat folgendes Atomverhältniss: $28\ Al_2O_3$, $26,3\ Na_2O$, $12\ Na_2S$, $11^1/_2\ S\beta$. Es würde daher fast zu dem Endprodukt Blau: $Na_2O.S.Al_2Si_2O_7$ führen und der (oben in Anmerkung 2 erwähnte) Versuch entspricht dieser Voraussetzung in folgendem Sinne:

	Al_2O_3	Na_2O	$S\beta$	$S\alpha$	$S\gamma$
Grün Nr. 4: R. Hoffmann . . .	29,5	23,75*	3,7	3,82†	0,56
Durch HCl v. Verf. dargestelltes Blau	29,5	19,94	5,7	1,6	0,22

* 3,81 durch Wasser ausziehbar. † 2,22 umgewandelter $S\alpha$.

Da 3,81 Na_2O und 2,22 S fast äquivalent sind, so rechnet Verf. für übrig gebliebene 1,6 Proc. $S\alpha$ noch 3,1 Proc. Na_2O ab, wobei bleiben:

In Procent . . . . . . $29,5\ Al_2O_3$, $16,75\ Na_2O$, $7,52\ S\beta$
In Molekülen und Atomen $28\ Al_2O_3$, $27\ Na_2O$, $23,8\ S\beta$
Oder angenähert . . . $1\ Al_2O_3$, $1\ Na_2O$, $1\ S\beta$.

Dieses Grün hat auch darum ein besonderes Interesse, weil es bei Zurückrechnung auf Weiss zu der Formel: $Na_2S.Na_2O.Al_2Si_2O_7$ für dieses führt, welche Formel R. Hoffmann als die von Weiss giebt. Das Grün Nr. 4 selbst hat nun angenähert die Formel $2\ Na_2O.S.Na_2S + 2Al_2Si_2O_7$, und eine dieser analogen Formel leitet K. Heumann in seiner jüngsten Veröffentlichung für sein Natrium-, Silber- und Kalium-Ultramarin her. Derselbe muss also von einem Marienberger Blau ausgegangen sein, welches dem Grün Nr. 4 noch sehr nahe steht. Seine Resultate führen eben einfach zu einem Ultramarin, in welchem $S\alpha = S\beta$ ist. Es wäre von Interesse, sagt der Verf. am Schlusse seiner Mittheilung, wenn Heumann seine Versuche mit an $S\alpha$ armem Blau wiederholen würde. —

Die Arbeiten von Fr. Knapp und P. Ebell über Ultramarin[1]) sind von ersterem[2]) fortgesetzt worden. Die im vorigen Jahre veröffentlichte *erste* Abtheilung bezweckte eine möglichst vollständige Aufstellung der Erscheinungen, welche bei der Bildung von Ultramarinmutter und ihrer Umwandlung in Blau auftreten. Die nun vorliegende *zweite* Abtheilung beschäftigt sich zunächst mit einer Reihe von Fällen, die mit dem Ultramarin zwar nicht direkt zusammenhängen, doch Momente enthalten von mehr oder weniger Bedeutung für die Erkenntniss der Natur jenes Farbenkörpers, also auch für den Kreis dieser Studien. Die meisten der hierher gehörigen Fälle sind längst bekannt, andere bisher nicht beobachtet, aber gerade von besonderem Interesse. Die allen Fällen gemeinsame Erscheinung ist das Auftreten einer dem Ultramarin sehr ähnlichen, oder ihm gleichen, auch in der Entstehung mehr oder weniger verwandten oder analogen blauen Färbung. Es sind die folgenden. Dressel[3]) beobachtete, dass Noseanbomben zwischen brennenden Steinkohlen eine zuweilen ins Grüne gehende, meist reinblaue Farbe annehmen. Der Nosean ist ein Gemenge von Hauyn und Sodalith. Hauyn, im Platintiegel auf Rothglut erhitzt, färbte sich durch Eintragen einer Messerspitze voll Schwefelblumen in den Tiegel schön himmelblau. Die Wiederholung des Versuches von Dressel, den er zur Erkennung des Minerals vorschlägt, mit einem Gestein mit eingesprengten kleinen Hauynkrystallen, bestätigte vollkommen seine Angabe. Eine andere Erscheinung ist in Braunschweig bei Gelegenheit einer Untersuchung über das Gelbfärben des Glases mit Schwefelnatrium beobachtet worden. Man schmolz im Porcellantiegel über dem Gebläse gewöhnlichen entwässerten Borax und trug in das geschmolzene Borat unter Umrühren Natriumschwefelleber in erbsengrossen Stücken ein. Der Fluss nahm (wie bei gewöhnlichen Kieselsäuregläsern) eine gelbe, bei weiterem Zusatz von Schwefelleber eine intensiv rothbraune Farbe an; eine erkaltete Probe davon erschien vollkommen durchsichtig. Als man nun den so erhaltenen Fluss bei fortgesetztem Schmelzen und Umrühren entwässerte und gepulverte Borsäure allmälig zusetzte, so offenbarte sich eine auffallende Aenderung der Farbe. Mit der Aufnahme der ersten Antheile Borsäure in den Fluss dunkelte die Farbe stark und ging ins Dunkelbraune, dann mit den weiteren Zusätzen ins Schwarzbraun und sehr bald ins völlig Schwarze über. In diesem Stadium erschien eine aus dem Tiegel genommene Probe nach dem Erkalten unter dem Mikroskop in dünnen Splittern als ein farbloses Glas, durchsetzt mit einem fein zertheilten trübenden Körper. Im durchfallenden Licht ist dieser letztere von tief schwarzer Farbe, also völlig undurchsichtig; im auffallenden Lichte von fahler Farbe und schwachem Metallglanz. Hält man das Boraxglas über das Eintreten der schwarzen Farbe noch einige Zeit im Fluss, so hellt es sich auf und geht unter Verschwinden des schwarzen

1) Jahresbericht 1878 p. 468.
2) Fr. Knapp, Dingl. Journ. 233 p. 479.
3) Vergl. Leonhardt's Jahrb. f. Mineralogie u. Geologie 1875 Heft 1.

trübenden Körpers in ein schönes blaues, völlig durchsichtiges Glas über. Die Farbe sticht (ganz wie das Ultramarin aus Soda) ins Violette, ist aber weniger tief. Sie ist auch im Erkalten beständig und hat sich bis jetzt in über 2 Jahre alten Proben unverändert erhalten. In höheren Hitzegraden, gegen die Weissglut hin, wird das Boraxglas wieder schwarz, zuletzt nochmals blau und verschwindet die Farbe dann vollkommen, während fortwährend Verbrennungsprodukte des Schwefels austreten. Auch das blaue Ultramarin bildet bekanntlich, bis zum Schmelzen erhitzt, ein schwarzes Glas. Dünne Splitter davon geben sich unter dem Mikroskop als ein durchsichtiges, etwas missfarbiges Glas zu erkennen mit zahlreichen Bläschen, in denen ein schwarzer, undurchsichtiger Körper sitzt. Ganz dieselbe blaue Farbe mit dem violetten Stich entwickelt sich beim *Schmelzen von Rhodankalium.* Bei der Temperatur seines Schmelzpunktes und noch etwas über diesen hinaus, bildet dieses leichtflüssige Salz eine dünne farblose Flüssigkeit, die bei eingetretener voller Rothglut mit einem Mal in eine durchsichtige blaue Flüssigkeit übergeht. Mit dem Erkalten wird der Fluss noch vor dem Erstarren wieder farblos, mit gesteigerter Hitze wieder blau u. s. w., so oft man den Versuch wiederholt. Bei lange fortgesetztem Schmelzen in der Rothglut scheidet das Rhodankalium einen schwarzen Körper in spärlicher Menge ab, während die blaue Farbe verschwindet und der Fluss nach dem Erkalten zu einem farblosen weissen Salzkuchen erstarrt, der nur am Boden von dem schwarzen Körper dunkelgrau gefärbt ist. Im Wasser löst sich das Salz und der schwarze Niederschlag bleibt zurück. Das durch langes Schmelzen farblos gewordene Rhodankalium wird durch blosses Erhitzen nicht wieder blau, wohl aber durch Schmelzen mit Schwefel. Genau dieselben Erscheinungen wie beim Rhodankalium treten ein beim *Eintragen von Schwefel in schmelzendes Cyankalium.* Besser mischt man das zerriebene Cyankalium vor dem Erhitzen mit etwa $^1/_4$ seines Gewichtes Schwefelblumen. Dieses Gemenge schmilzt äusserst leicht, ungleich leichter als Cyankalium für sich. Nachdem es in Fluss gekommen, nimmt es erst eine rothbraune, später die blaue Farbe an. Die schmelzende Masse nimmt bei wiederholtem Zusatz von Schwefel noch viel davon auf, giebt fortwährend unter Effervescenz Dämpfe von Schwefel ab, während sich jener schwarze Niederschlag, aber ungleich reichlicher als bei Rhodankalium, absondert. Mit der Bildung des schwarzen Körpers schwindet die blaue Farbe mehr oder weniger und entwickelt sich mit jedem frischen Zusatz von Schwefel aufs Neue. Lässt man die Schmelze in diesem Zustande erstarren, so bildet sie einen Kuchen, aussen schwarz, ins Blaue ziehend, inwendig lehmfarbig, ins Grüne gehend. Beim Behandeln des Kuchens mit Wasser bleibt ein schwarzer unlöslicher Rückstand, während sich eine gelbe Lauge bildet, die bei Zusatz von Säuren Schwefel fallen lässt. Schon Ritter beklagt es, dass sich die blaue Farbe des im Schmelzen überhitzten Rhodankaliums nicht fixiren lässt; man erhält in der That durch Schmelzen von Rhodankalium mit Kaolin, den Bestandtheilen des Ultra-

marins, mit Silicaten, nach dem Auswaschen mit Wasser immer nur ganz weisse Rückstände. Platin läuft allerdings von im Schmelzen überhitztem Rhodankalium blau bis blauschwarz an. Nach einer Mittheilung von Max Müller nimmt eine Lösung von weinschwefelsaurem Kalium und thioschwefelsaurem Kalium, im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, eine blaue Farbe an, die beim Erkalten und Oeffnen des Rohres wieder verschwindet. Wie zuerst Wöhler[1]) beobachtet hat, so entsteht, wenn man eine Lösung von Eisenchlorid rasch mit dem 50 bis 100fachen Volum Schwefelwasserstoffwasser übergiesst, eine tiefblaue Färbung der Flüssigkeit. Diese Färbung besteht nur momentan, denn im nächsten Augenblick wird die Flüssigkeit milchig von abgeschiedenem Schwefel und alles ist vorüber. Nach H. Schiff[2]) verhält sich eine Lösung von Schwefelleber, zu Eisenchlorid zugesetzt, gerade so und färbt ebenso vorübergehend die Lösung blau. Setzt man dagegen umgekehrt Eisenchlorid tropfenweise zu einer Schwefelleberlösung (letztere im Ueberschuss), so entsteht ein gelber Niederschlag, der allmälig durch Grün in reines Dunkelblau übergeht. Dieses Blau halte sich eine halbe Stunde lang und darüber, ehe es verschwindet. Endlich wäre an die zuerst von F. C. Vogel[3]) gemachte Beobachtung zu erinnern, dass Schwefelsäureanhydrid und Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken und Produkte bilden von verschiedener Farbe, die sich nach dem Mischungsverhältniss beider Körper richtet; ist mehr Schwefel vorhanden, als das Anhydrid aufnehmen kann, so ist die Farbe des Produktes braun, bei mehr Anhydrid geht sie in Grün über, bei Ueberschuss bildet es eine schön blaue Flüssigkeit[4]). Nach Wach entsteht diese letztere, wenn das Anhydrid etwa das 10fache des Schwefels beträgt. In Wasser zerfällt die blaue Flüssigkeit, wie die beiden anderen, in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel; in der Hitze entwickelt sie schweflige Säure. Mit Alkalien und Erden bildet sie, unter Entwicklung desselben Gases, Sulfate. Im Lichte, namentlich im direkten Sonnenlichte blasst die blaue Verbindung ab und geht nach und nach in die braune über. — Nach Fischer[5]) ist eine Spur Feuchtigkeit für die Einwirkung des Anhydrides auf Schwefel förderlich. Auch Gemische von viel Anhydrid mit Schwefelsäurehydrat, sowie sehr starke rauchende Schwefelsäure entwickeln mit Schwefel die blaue Farbe. In allen Fällen hängt das Auftreten der blauen Ultramarinfarbe mit Schwefel bezieh. dem Schwefelgehalte der betreffenden Verbindungen zusammen, in allen Fällen (nur den letzten etwa ausgenommen) mit einer Zersetzung dieser Verbindungen, mit einer Ausscheidung von Schwefel aus denselben, durch dieses oder jenes Reagenz oder durch Dissociation. Was zunächst

---

1) Annal. der Chemie u. Pharm. 86 p. 373.
2) Annal. der Chemie u. Pharm. 115 p. 68.
3) Schweigger's Journ. der Chemie und Phys. 1812 IV p. 121.
4) Vergl. die Arbeit R. Weber's über diesen, von Bucholz *sen.* 1804 zuerst beobachteten blauen Körper, Jahresbericht 1877 p. 232.
5) Poggend. Annal. XVI p. 119.

den Hauyn anlangt, so entspricht das Auftreten der blauen Farbe in diesem Silicat unter dem Einfluss brennenden Schwefels ganz dem Blaubrennen der Ultramarinmutter. Jenes zeolithische Mineral besteht aus Thonerde, wenig Eisenoxyd, Kalk, Kali, verbunden mit Kieselsäure und Schwefelsäure. Es ist mit Salzsäure aufschliessbar und entwickelt dabei (etwa 3 Proc.) Schwefelwasserstoff, enthält mithin Sulfurete, auf welche die Anhydride des verbrennenden Schwefels (Schwefligsäure- und Schwefelsäureanhydrid) bei dem Versuch von Dressel ebenso wie auf Ultramarinmutter einwirken. Bei dem Bläuen des Boraxflusses geht bei Farbenwandlung analog von der Einwirkung des zugesetzten Borsäureanhydrides auf die mit dem Borax zusammengeschmolzene Schwefelleber aus. Bei dem Versuch von Wöhler, mit dem Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff, tritt die blaue Farbe mit der Abscheidung des freien Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff, bezieh. der Schwefelleber ein. In den beiden folgenden Fällen, mit Rhodankalium und mit thioschwefelsaurem Kalium, scheint das Auftreten der blauen Farbe ebenfalls mit der Ausscheidung von Schwefel aus den betreffenden Verbindungen zusammenzuhängen, aber einer Ausscheidung nicht durch chemische Vorgänge, sondern durch Dissociation bedingt. Mit aufhörender Ursache (hohe Temperatur) hört auch die Erscheinung auf und der status quo ante (die farblose Verbindung) greift wieder Platz, denn es ist inzwischen kein die Rückbildung hinderndes oder störendes Moment eingetreten. Gerade dieses letztere ist aber bei den Silicaten und Boraten der Fall, wo das Natrium mit den bläuenden Anhydriden sich verbindend die Befähigung zur Rückbildung von Schwefelnatrium einbüsst. Die Erscheinung der blauen Farbe, ihr Auftreten an und für sich, scheint demnach von Silicaten und Boraten unabhängig, so wesentlich diese auch für die Erhaltung der Farbe auf die Dauer sind.

In dem *ersten* Theile der Arbeit ist in Bezug auf die Vorgänge beim Glühen der Ultramarinmischung dargelegt worden, dass der Process zuerst mit der Aufschliessung des Thones, sowie der Bildung von Schwefelnatrium beginnt und dann durch Einwirkung von beiden auf einander die Ultramarinmutter erfolgt. In der That erhält man Ultramarin ebenso gut, wenn man die beiden im ersten Stadium des Glühens entstehenden Körper jeden für sich darstellt und sie dann fertig gebildet auf einander wirken lässt. Der Kaolin wurde zu diesem Zweck mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, ausgewaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion und getrocknet. Durch rasches Zusammenreiben dieses Kaolins mit Schwefelnatrium (das Produkt der Zusammenschmelzung von kohlensaurem Natron mit Ueberschuss von Schwefelblumen und Zusatz von Kohle als Reduktionsmittel bis zum ruhigen Fluss) in einem vorher erhitzten Mörser zu einer gleichförmigen Mischung erhält man eine leberbraune Masse, welche bei der Ultramarintemperatur einige Zeit geglüht dunkler wird, zuletzt ins Grüne umschlägt und sich leicht in Chlorwasserstoffgas blau brennt. Der Versuch bestätigt mithin die oben ausgesprochene Ansicht. Einen nicht minder klaren und deut-

lichen Beweis auf die Richtigkeit dieser Beobachtung und Auffassung enthält auch die oben beschriebene Blaufärbung des geschmolzenen Borax. Das gelbrothe Glas durch Eintragen von Schwefelnatrium in schmelzenden Borax entspricht der Ultramarinmutter; die Wandlung ihrer Farbe in Blau durch Borsäureanhydrid, dem Blaubrennen der Ultramarinmutter. Die Blaufärbung mit geschmolzenem Borax lehrt aber noch weitere und zwar folgende wichtige Thatsachen, nämlich:

1) Die *Kieselsäure* ist für zum Hervorbringen von Blau durch *Borsäure ersetzbar*. 2) Das Borat giebt ein nach der Abkühlung ebenso beständiges Blau wie das Silicat. 3) Das Blau des Borax ist auch im feurigen Fluss beständig, weil sein Schmelzpunkt hinreichend niedrig liegt, um das Blau unzerstört zu lassen, während der gewöhnliche blaue Ultramarin aus dem entgegengesetzten Grunde zu einer grauschwarzen Masse zusammenschmilzt. 4) Die *Thonerde ist keine unerlässliche Bedingung* für *Entwicklung und Bestand der blauen Farbe.* Diese letztere Thatsache legte den Gedanken nahe, dass auch mit Silicaten ohne Thonerde die Erzeugung von Ultramarinblau möglich sein möchte. Zwar hatten frühere Versuche (zur Zeit der in der ersten Abtheilung niedergelegten Untersuchung) zu verwirrenden Ergebnissen geführt; aber dies mochte darin liegen, dass nicht die richtigen, für diesen besonderen Fall geltenden Bedingungen getroffen waren. Eine Reihe von Tastversuchen im kleinen Maassstab — im zugeschmolzenen Glasrohr und auf dem Platinblech, auf dem Bunsenbrenner und auf dem Gebläse — bestätigte obige Voraussetzung. Es ergab sich, dass blose Kieselsäure, namentlich mit Zuhilfenahme von Wasserglas einen blauen Ultramarin liefern kann, wie dies inzwischen auch Rickmann gefunden. Es ergab sich aber auch umgekehrt, dass Thonerde für sich ohne Kieselsäure die blaue Farbe annimmt. Es ergab sich endlich, dass ausser Kieselsäure und Thonerde noch andere Körper ganz abweichender Natur dasselbe thun. Die Versuche zur Hervorbringung des Blaus mit diesen verschiedenen Körpern gehören übrigens zu den misslichsten und heikelsten der praktischen Chemie. So sicher wie das Gelingen von gewöhnlichem Ultramarinblau und blauem Boraxfluss, so unsicher und so schwankenden Erfolges sind jene Versuche. Mitunter entwickelt sich die blaue Farbe mit spielender Leichtigkeit, dann in der Mehrzahl der Fälle versagt sie in Dutzenden von Versuchen. Der Erfolg hängt in der That von einer Menge verschiedener sich mehr oder weniger kreuzender Bedingungen ab, die sich zum Gelingen gleichzeitig und jede in einem bestimmten Maass erfüllen müssen: in erster Linie die Bereitung des Schwefelnatriums, dann das Mischungsverhältniss der auf einander wirkenden Körper, der Grad der Aufschliessung und Durchdringlichkeit des zu bläuenden Körpers, Vorherrschen von Reduktion oder Oxydation, endlich die Glühtemperatur und die Dauer des Versuches. Nimmt man dazu die pyrophorischen Eigenschaften vieler dieser Gemenge, sowie die nur mit dem Mikroskop zu umgehenden optischen Täuschungen, so begreift man, welche harte Probe der Geduld und Ausdauer die Verfolgung dieser

Erscheinungen auferlegt. Die Körper neben Kieselsäure und Thonerde, deren Blaufärbung bis jetzt gelang, sind: Aluminiumborat, Calciumphosphat, Zinnoxyd. Nur bei der Kieselsäure ist etwas Wasserglas zugesetzt, die anderen sind ohne weiteren Zusatz durch bloses Glühen mit Schwefelnatrium erhalten. Kieselsäure und Thonerde wurden als ausgewaschene Gallerten angewendet, die Phosphate frisch gefällt aus phosphorsaurem Natrium und den betreffenden Erdsalzen, das Zinnoxyd ebenso aus Chlorid. Neben der Sorge, die zu Grund liegenden Körper in möglichst aufgeschlossener lockerer und poröser, durchdringlicher Form herzustellen, ist die innige und gleichmässige Mischung mit Schwefelnatrium das zunächst Unerlässliche. Nach dem längeren oder kürzeren Glühen erhält man eine mehr oder weniger gesinterte Masse, welche beim Auswaschen mit Wasser eine Schwefelnatrium haltige gelbe Lösung giebt und das Glühprodukt je nach dem Verlauf in sehr verschiedener Beschaffenheit zurücklässt. Es erscheint im ungünstigen Fall bald farblos oder weiss, bald schwarz, bald grau, bald braun, bald violett, bald bunt in allen diesen Farben. Im Fall des Gelingens erhält man die Rückstände blau, mitunter kaum gefärbt, dann hellblau, dann sattblau, wie Ultramarin, und nicht am seltensten tief sammtblau, fast schwarz. Mit dem Mikroskop kann man sich leicht überzeugen, dass die misslungenen Proben sehr häufig besser sind als ihr Ansehen und unter den anders gefärbten Körnchen mehr oder weniger zahlreiche sattblaue Körner enthalten. Manche hellblaue Glühprodukte lösen sich unter dem Mikroskop in ein Gemenge von farblosen und von sattblauen Körnern auf. So erhielt Verf. z. B. ein Präparat aus Thonerde vom reinsten besonders ansprechenden Hellblau, aus einem solchen Gemenge bestehend. Wie die Farbe, so wechselt auch die Durchsichtigkeit; viele Präparate sind im auffallenden Licht weiss mit Stich ins Gelbgrau, im durchfallenden Licht sammtschwarz an den Kanten von blauem Schein. Andere, wie die violetten Präparate, geben sich unter dem Mikroskop wolkig trübe oder durchsichtig braun mit schwarzblauen Partien in ein und demselben Korne zu erkennen. Auch die blauen Präparate erscheinen zuweilen undurchsitig, aber nur in Folge von starker Zerstreuung des durchgehenden Lichtes wegen Zerklüftung, unregelmässiger Zusammenballung u. s. w. Auch begegnet man öfter einem falschen Blau, nämlich Präparaten, die dem blosen Auge blau mit einem Stich ins Graue erscheinen. Schon unter mässiger Vergrösserung schwindet aber das Blau und löst sich in ein Gemenge von farblosen Partikeln mit schwarzen Punkten auf[1]). Dieses auffallende stets ins Graue gehende falsche Blau zeigen Gemische von Kieselsäure- oder Thonerdegallerte mit Schwefelnatrium regelmässig, schon vor dem Glühen, nach dem blosen Trocknen.

Sämmtliche oben genannte blauen Produkte (aus Kieselsäure, aus Thonerde, aus Aluminumborat, aus Calciumphosphat und Zinnoxyd)

---

1) Ein Ultramarin nach der Definition von Stein würde unter dem ikroskop niemals blau erscheinen.

liegen dem Verf. in echtem Blau in Form von durchsichtigen sattblauen Körnern vor, ganz wie das gewöhnliche Ultramarin. Sie sind sämmtlich durch blosses Glühen mit Schwefelnatrium in einer Operation erhalten. Wie aus dem Gesagten hervorgeht, ist das Gelingen dieser blauen Produkte von dem Zusammentreffen der vielfachen Bedingungen und dem richtigen Maass ihrer Erfüllung abhängig. Bei ein und demselben Versuch können diese Umstände, selbst bei dem kleinsten Maassstab, an einzelnen Stellen zu Stande kommen, an andern nicht. Der Verf. führt zum Schluss noch an, dass auch verschiedene Silikate sich in der beschriebenen Art mit Schwefelnatrium blau färben lassen. Von fein geriebenem Porzellan war schon früher die Rede; gelungene Versuche liegen auch mit gepulvertem Glas und zerriebenem Harmotom vor. Weitere Beobachtungen in dieser Richtung, sowie Untersuchungen über den Zusammenhang der vorgetragenen Erscheinungen werden Gegenstand einer *dritten* Abtheilung sein, die der Verf. in Aussicht stellt. —

T. Morel[1]) führte eine Untersuchung über das Ultramarin aus, die sich auf natürliches und auf künstliches erstreckte. α) *Natürliches Ultramarin.* Das Blau aus *Lapis lazuli* sei, sagt der Verf., ein mehr oder minder reines Mineral. Seine Widerstandsfähigkeit gegen Alaunlösungen und gegen Säuren ist entgegen den Angaben in Ad. Wurtz *Dictionnaire de Chimie* eine keineswegs grosse; denn es entwickelt sich durch Einwirkung dieser Substanzen auf das natürliche Ultramarin ebenso wie beim künstlichen, Schwefelwasserstoff und tritt Entfärbung ein. Ja es zeigt sogar das künstliche Produkt eine verhältnissmässig grössere Widerstandsfähigkeit. (Das ist nicht richtig. Natürliches Ultramarin aus einer Privatsammlung und dargestellt zu einer Zeit, wo an künstliches Ultramarin noch nicht zu denken war, verträgt Erwärmen mit concentirter Alaunlösung, ohne sich zu verändern. D. Red.) Das Ultramarin des *Lapis lazuli* zeigt sich in der Regel durchsetzt von Pyrit und kohlensaurem Kalk, gleichzeitig sind Quarzkörner in die Masse eingemischt. Es scheint, als ob dies Mineral sich ganz unter denselben Bedingungen wie die Pyrite und Quarze in den Gesteinsgängen abgelagert hat, und sind jedenfalls die anderweiten mit ihm vorkommenden Mineralien so eng mit ihm verbunden, dass von einer Analyse des Lapis auf die Zusammensetzung des Ultramarienblaues selbst kein Schluss zu ziehen ist.

β) *Künstliches Ultramarin.* Es ist dasselbe in allen Reagentien unlöslich; unter dem Mikroskop stellt es sich als aus kleinen, glasartig aussehenden Krystallen bestehend dar, deren Färbung je nach ihrer Dicke, hell smaragdgrün bis tiefblau erscheint. Verdünnte Säuren zersetzen es unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung und Schwefel-Abscheidung, concentrirte Schwefelsäure dagegen ist ohne Wirkung; die Einwirkung der Alkalien ist eine sehr geringe, doch tritt in warmer Natronlauge von

---

1) T. Morel, Monit. scientif. 1879 Nr. 451 p. 785, 787; Chemic. News 1879 XL Nr. 1027 p. 56; Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 316.

13° B. eine Schwächung des Farbentones ein; concentrirtere warme Lauge wirkt rascher, und geht das Blau in einen grauen Farbton über; Alaunlösung entwickelt aus dem Ultramarin wie die Säuren langsam Schwefelwasserstoff, scheidet aber keinen Schwefel (? D. Red.) ab; bei 200° wandeln die Säuren das Ultramarin in Violet und schliesslich in Roth um. Es lässt sich das Ultramarin, ohne Entfärbung zu erleiden, bis zur Rothglühhitze bringen und selbst unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln in geschmolzenes Glas einführen; doch beginnt es bei 120° schon Aenderungen einzugehen, sofern sein Farbton an Glanz abnimmt, bei 140° geschieht dies schon sehr merklich, das Blau schwärzt sich, und entwickelt sich gleichzeitig saures Gas, Wasser und Schwefel. Während längerer Zeit auf Rothglühhitze erhalten, wird das Produkt farblos. Die Zusammensetzung des gereinigten Ultramarins schwankt für

Kieselsäure	von	45—32	Proc.
Thonerde	„	23—38	„
Natron	„	18—23	„
Schwefel	„	13—18	„

Sauerstoff verbunden mit Schwefel von 1 Proc., doch enthält das Handels-Ultramarin immer noch Glaubersalz, freien Schwefel (in Deutschland wol kaum. d. Red.) und anderweitig durch die Fabrikation eingeführte Substanzen eingemischt. Zum Nachweis und zur Bestimmung derselben dienen folgende Methoden: Es enthält das Ultramarin wie alle pulverige Substanzen mechanisch absorbirte Feuchtigkeit, und zwar je nach dem Grade der Feinheit von 0,6 Proc. bis 5 Proc. Ist zugleich freier Schwefel vorhanden, so kann derselbe nur durch Trocknen der Untersuchungsprobe über Schwefelsäure bestimmt werden. Auch das Constitutionswasser, welches wie schon erwähnt mit einer Säure bei 140° entweicht, bedarf einer besonderen Bestimmung. Zur Ermittelung des im Ultramarin enthaltenen Glaubersalzes genügt es, dasselbe auszuwaschen und im Filtrat die Schwefelsäure in bekannter Weise zu bestimmen. Zur Bestimmung des Schwefels hat man denselben bei 120—140° zu verflüchtigen. Besser ist es, diese Verflüchtigung, um einer Zersetzung des Ultramarins vorzubeugen, bei 110° durchzuführen. Da dieser Schwefel häufig Spuren der Zersetzungsprodukte des im Ultramarin enthaltenen, bei der Fabrikation gebrauchten Harzes enthält, so hat man den gesammelten Schwefel in Lauge zu lösen und ihn in dieser Lösung direkt zu bestimmen. Das Auswaschen des Schwefels aus dem Ultramarin mit Schwefelkohlenstoff ist, weil ein Theil des Ultramarin-Schwefels in unlöslichem Zustande sich befindet, nicht zulässig. Da nicht selten auch mechanische Verunreinigungen, wie Papier und Fasern im käuflichen Ultramarin sich finden, so ist dasselbe, bevor man es der Analyse unterwirft, mit Wasser durch ein feines seidenes Sieb zu waschen. Auch sollte dies überhaupt mit jedem Ultramarin vor seiner technischen Verwendung geschehen. Auch Zusätze zum Zweck der Fälschung sind sehr häufig, wie namentlich Schwerspath, durch den übrigens das Ultramarin einen violetten Farbton erhält. Ziemlich allgemein aber findet Gyps zu

dieser Verfälschung Verwendung. In Quantitäten von 10—15 Proc. lassen sich derartige Zusätze durchs Ansehen kaum erkennen. Rührt man eine derartig verdächtige Probe mit Wasser an und lässt sie in einem nach unten spitz zulaufenden Glase absetzen, giesst die klare Flüssigkeit ab und trocknet den Rückstand, so lassen sich an der Unterfläche der im Glase eingetrockneten Ultramarinmasse die weissen Partikeln der etwa vorhandenen schwereren Zusätze an Schwerspath und Gyps leicht erkennen. Zur Bestimmung des Gypses hat man das Ultramarin so lange mit Wasser auszuwaschen, bis im Filtrat Chlorbarium keine Fällung mehr bewirkt. Man kann das warme Wasser durch eine gesättigte Lösung von Natriumthiosulfat ersetzen, wodurch der Gyps rascher gelöst wird. Zur Bestimmung des Schwerspathes wird ein complicirteres Verfahren empfohlen. Ausser den genannten Substanzen finden sich im Ultramarin fremde, thonige, in Säure unlösliche Beimischungen von 3—8 Proc., ferner in einer Art molekularer Verbindung Carbonate von Kalk, Eisen, Magnesium und Kali. Der Verf. beschreibt ferner den abgekürzten analytischen Gang zur Ermittelung dieser Substanzen im Ultramarin, bezüglich dessen auf die Abhandlung verwiesen sei. Zur Beurtheilung des technischen Werthes des Ultramarins sind vor Allem maassgebend: 1. *Die Nüance.* Durch Nebeneinanderlagern der normalen und der zu vergleichenden Proben auf einer weissen Unterlage sind geringe Unterschiede hierin schon zu erkennen. Noch schärfer wird die Beobachtung, wenn die zu untersuchende Probe in einzelnen Partieen der Normal-Probe aufgestreut wird. 2. Der *Grad der Vertheilung:* Er wird ermittelt, allerdings ziemlich ungenau, entweder durch das Gefühl, oder aber durch Suspension in Wasser; doch kommt es auch vor, dass ein sehr fein vertheiltes Ultramarin unter Umständen rascher in Wasser untersinkt als ein gröberes von anderer Fabrikation. 3. *Das Färbevermögen:* Es lässt sich durch Mengung des zu untersuchenden Ultramarins mit einer bestimmten Menge fein gepulverten Kaolins, etwa der sechsfachen Menge, aus der eintretenden Farbeschwächung näherungsweise beurtheilen, doch müssen, um ein vergleichbares Resultat zu erhalten, die zu mischenden Substanzen im gleichen Feuchtigkeitszustande gewogen werden. Man erhält so je nach der Natur des ursprünglichen Blaues rein blaue, grünlich blaue, violette und röthliche Mischungen, deren Vergleichung hinsichtlich der Färbkraft ziemlich schwierig ist. 4. Der *Grad der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren:* Die genaue Kenntniss dieser Eigenschaft ist besonders in den Fällen wichtig, wo das Ultramarin, wie beim Zeugdruck, mit sauer werdenden Substanzen in Verbindung kommt, als Albumin und anderweiten Bindemitteln. Man lässt nun zur Prüfung des Ultramarins in dieser Richtung etwa 10 Centim. einer Lösung von 50 Grm. Oxalsäure in einem Liter Wasser auf 5 Dgrm. des Ultramarins unter zeitweisem Umschütteln in einem Reagensrohr einwirken und vergleicht die allmälig eintretende Entfärbung mit der des eben so behandelten typischen Musters. 5. *Widerstandsfähigkeit gegen Alaun:* Es war diese namentlich früher bei Herstellung von Papp-

waaren von Wichtigkeit, doch ist neuerdings das in dieser Industrie verwandte Papier von solcher Beschaffenheit, dass selbst die empfindlichsten Ultramarine zu seiner Färbung benutzt werden können. Man verfährt zur Prüfung in ähnlicher Weise wie vorher bei der Oxalsäure. Uebrigens ist die Widerstandsfähigkeit des Ultramarins gegen Alaun von der gegen Säuren unabhängig. In der Papier-Industrie ist vor Allem die Färbkraft des Ultramarins entscheidend. Beim Druck sind der Grad der Vertheilung, und insbesondere dann, wenn der Farbton ein tiefer ist, und ferner die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren vor allem maassgebend. Handelt es sich um Bläuung von Stoffen, so trägt man zur Prüfung des Produktes eine Garnprobe in das aus einem Grm. Ultramarin und 200 Kubikcentim. Wasser gebildete Farbbad ein, trocknet den Probestoff und prüft zwischen den Fingern, ob das von der Faser aufgenommene Ultramarin hinlänglich fest haftet. Zum Schluss seiner Abhandlung giebt der Verf. noch folgende *Tabelle* zur Untersuchung der im Handel vorkommenden blauen Farbstoffe: Man behandelt die gepulverte Substanz mit concentrirter Schwefelsäure.

Entfärbung	*Keine Entfärbung*					
	Die Flüssigkeit bleibt blau. Mit Wasser zu verdünnen.			Die Flüssigkeit wird braunroth. Mit Wasser zu verdünnen.		Die Flüssigkeit wird grün.
	Entfärbung mit Schwefelwasserstoff.	Keine Entfärbung.		Der Farbstoff schlägt sich in Form von weinrothen Flocken nieder.	Das Blau erscheint wieder.	
		Das Blau ist löslich geworden oder war schon gelöst.	Das Blau ist vollständig unlöslich.			
Berliner Blau.	Ultramarinblau.	Indig.	Smalte.	Anthracen- oder Alizarinblau.	Anilinblau.	Methylblau.

Hierzu ist noch zu bemerken, dass bei Anwesenheit von rohem Indig derselbe bekanntlich nach der Verdünnung mit Wasser nur dann vollständig in Lösung geht, wenn die concentrirte Schwefelsäure in genügender Menge und lange genug eingewirkt hat. Das Anthracen-Blau kommt in Form eines braunen Pulvers mit kupferfarbigem Reflex in den Handel; es löst sich sehr leicht in Schwefelsäure auf. Nachstehende Reaktionen können noch zur Bestätigung der nach obiger Tabelle erhaltenen Resultate angestellt werden: Alkohol löst unter den genannten Farbstoffen nur das Anilin- und Methylblau. Indigo-Carmin tritt, obwol er in 90grädigem Alkohol unlöslich ist, doch Spuren eines Farbstoffes an

denselben ab. Oxalsäure zersetzt das Ultramarinblau und löst das Berlinerblau; gegen die übrigen verhält sie sich wie Wasser. Natronlauge grünt das in Wasser suspendirte Anthracenblau, entfärbt das Berlinerblau und macht Indigo-Carmin gelb. Das ursprüngliche Blau tritt nach Neutralisiren mit Säuren wieder auf. Rauchende Salpetersäure vermag den in Wasser suspendirten Indigo, das Anthracen- und Ultramarinblau vollständig zu entfärben. Endlich wird noch eine Tabelle gegeben, welche den Untersuchungsgang enthält, welche zur Erkennung der verschiedenen entweder auf Stoffe oder auf *Papier aufgetragenen blauen Farbstoffe* zu befolgen ist. —

E. W. Büchner[1]) theilt seine Wahrnehmungen über rothes und gelbes Ultramarin[2]) mit. Bei der Darstellung des Ultramarins in Muffel-Oefen beobachtet man öfters ein mehr oder weniger starkes Auftreten von rothen und gelben Ultramarinfarben. Die Erklärung dieser Erscheinung suchte man einerseits in einer unterdrückten Ultramarinbildung, andererseits in einer Ueberhitzung. Beide Ansichten können nach dem Verf. richtig sein, namentlich spricht die Analyse für erstere. Aus der Analyse ergiebt sich, dass sich das rothe Ultramarin von dem blauen hauptsächlich durch einen geringeren Gehalt an Natrium und einen grösseren Gehalt an Thonrückstand auszeichnet:

	Blau.	*Roth.*
SiO_2	39,12 Proc.	37,81 Proc.
Thonrückstand . . .	6,92 „	9,01 „
S	11,67 „	10,87 „
Na	14,31 „	12,68 „
Al_2O_3	23,76 „	24,82 „
Auswaschbare Salze . . . { Blau		14,70 „
Auswaschbare Salze . . . { Roth		33,23 „

Die Hitze scheint also nicht gross genug gewesen zu sein, um den Thon so vollständig wie bei dem Blauen aufzuschliessen. Für eine Ueberhitzung spricht die Thatsache, dass sich die rothe und gelbe Farbe da am schönsten zeigt, wo die Hitze am höchsten und wo zugleich der Luftzutritt am stärksten war. Da nun der Ultramarinofen während der stärksten Reaktion bedeutende Mengen Schwefelsäureanhydrid entwickelt, so lag die Vermuthung nahe, ob nicht diese Anhydridbildung, die an den heissesten Stellen am stärksten ist, Farbe verändernd wirken könne. Angestellte Versuche zeigten denn auch, dass fertiggebildetes Ultramarin bei 300—400° der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid ausgesetzt, thatsächlich anfangs in eine violette, dann in eine rothe und zuletzt in eine gelbe Nuance übergeht. Auch auf anderen Wegen lässt sich dieser Uebergang aus dem Blau durch das Violett und Roth ins Gelb bewirken. Leitet man nach dem Verf. über noch nicht fertig (bei 410°) gebildetes Ultramarin trockenes salzsäurefreies Chlor, so erhält man den-

1) E. W. Büchner, Dingl. Journ. 231 p. 466; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 169; Chem. Zeit. 1879 Nr. 15 p. 183.
2) Jahresbericht 1878 p. 497.

selben Uebergang. Dicke, weisse Nebel traten dabei in der mit Wasser gefüllten Vorlageflasche auf, doch gab das Wasser in der Vorlage mit Chlorbariumlösung merkwürdigerweise keine Schwefelsäure-Reaktion; es war dies um so auffallender, als das rothe und gelbe Ultramarin keine Spur von schwefelsaurem Salz enthielt, sondern Chlor dafür eingetreten war. Bei einem zweiten Versuche, bei dem der Verf. die Vorlage statt mit Wasser, mit concentrirter Kalilauge füllte, wurde das Anhydrid fast quantitativ aufgenommen. Schwefelsaures Natron, unter denselben Umständen mit Chlor behandelt, blieb vollständig unangegriffen. Die Frage, warum das so sei, lässt der Verf. vorläufig unbeantwortet. Die *Nürnberger Ultramarinfabrik* [1]), die ein Patent auf die Darstellung des rothen Ultramarins (durch Einwirkung von Chlor und Wasserdampf) genommen, hielt dasselbe für ein hydroxylirtes Produkt; nach des Verf.'s Darstellungsweise mit trockenem Chlorgas ist dies aber unmöglich. Indem sich der Verf. weitere Mittheilungen vorbehält, bemerkt er zum Schluss seiner Abhandlung, dass sowol dem violetten als auch dem rothen und dem gelben Ultramarin keine technische Wichtigkeit beizulegen sei, da es genügend violette, rothe und gelbe Farben gäbe, die sogar bedeutend grössere Deckkraft und feurigeres Aussehen hätten. —

De Forcrand [2]) giebt weitere Mittheilungen über die Bildung organischer Ultramarine. In seiner *ersten* Mittheilung [3]) hat der Verf. ein allgemeines Verfahren angegeben, um Ultramarine verschiedener Metalle darzustellen, indem er von dem nach Angaben K. Heumann's erhaltenen Silberultramarin ausging. Man erhitzt diese Verbindung trocken mit einem Metallchloride, wobei sich Chlorsilber und das entsprechende neue Ultramarin bildet, in welchem das Silber vollständig durch das neue Metall vertreten ist. Bei der Allgemeinheit dieser Reaktion kam der Verf. auf die Idee (schon im Jahre 1873 von J. Wunder in Nürnberg realisirt. d. Red.), zu versuchen, ob sich in derselben Weise auch organische Ultramarine darstellen liessen, indem man Silberultramarin mit Chloriden oder Jodiden verschiedener Alkoholradikale erhitzte. Er liess auf Silberultramarin in einem geschlossenen Gefässe bei 130° einen Ueberschuss von Aethyljodid 50—60 Stunden lang einwirken, doch so, dass man die Operation fraktionirte: Man öffnete nämlich die Röhre nach 10—15 Stunden, wusch das Produkt mit Alkohol, thioschwefelsaurem Natron und Wasser aus und brachte es mit einem neuen Ueberschusse von Aethyljodid in das Gefäss zurück. Diese Behandlung wurde mehrmals wiederholt, bis das sorgfältig ausgewaschene Produkt kein Silber mehr enthielt. Das so erhaltene Pulver hat eine hellgraue Farbe und zersetzt sich unter Entwickelung von Schwefeläthyl

1) Vergl. die Arbeit von G. Scheffer, Jahresbericht 1874 p. 463.

2) De Forcrand, Compt. rend. LXXXVIII p. 30; Monit. scientif. 1879 Nr. 446 p. 144; Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 4 p. 161; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1002 p. 63; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 376; Chem. Centralbl. 1879 p. 197.

3) Jahresbericht 1878 p. 496.

beim Erhitzen. Wenn man es zuvor mit gepulvertem Chlornatrium mischt und dann stark erhitzt, so entwickelt sich kein Schwefeläthyl mehr und das ursprünglich graue Pulver wird blau, indem sich gewöhnliches Ultramarin mit allen seinen Eigenschaften bildet. Um zu constatiren, dass das Aethyl in die Constitution der Verbindung eintritt, wurden die durch Wärme erzeugten Zersetzungsprodukte in Quecksilberchlorid aufgefangen; der krystallinische Niederschlag hatte die Zusammensetzung $(C_2H_5)_2S,HgCl_2$, woraus sich ergiebt, dass das Aethyl in der That ein Bestandtheil des Ultramarins war. Aehnliche Reaktionen wurden mit den Jodiden anderer Alkoholradikale sowie mit einer gewissen Zahl quaternärer Ammoniumjodide erhalten. —

A. Rinne[1]) (Ultramarinfabrik Ruhrort) fand, dass beim Brennen des Ultramarins aus einem und demselben Mischungsgemenge die verschiedensten Farben (vom Grün bis zum tiefsten Blau) entstanden waren. Sortirt man diese Farben und bestimmt in dem durch Auswaschen erhaltenen Waschwasser das Natriumsulfat, welches durch Oxydation aus dem angewandten Schwefelnatrium entstanden ist, so findet man bei zunehmender Bläuung einen wachsenden Gehalt von schwefelsaurem Salz. Zugleich nimmt der Gehalt an Schwefelnatrium bei zunehmender Bläuung ab. — Uebergiesst man ein stark röthliches Blau oder besser noch Nürnberger Violett oder Rosa mit verdünnter Salzsäure, so entwickelt sich gar kein Schwefelwasserstoff, dagegen tritt der Geruch nach schwefliger Säure auf. Die Menge des vorhandenen Schwefelnatriums in diesen durch stärkere Oxydation erzeugten Ultramarinen ist eine so geringe geworden, dass der sich aus ihm entwickelnde Schwefelwasserstoff sofort durch die gleichzeitig frei werdenden Sauerstoffsäuren zerlegt wird. Verf. definirt schliesslich das Ultramarin als ein Natriumaluminiumsilicat, welches je nach Farbenton ein wechselndes Gemenge von Schwefelnatrium und Sauerstoffsalzen des Schwefels gelöst enthält. —

E. W. Büchner[2]) fand, dass wenn Natrium, Aluminium und Silicium im Schwefelwasserstoffgasstrome erhitzt wird, eine schwarze Masse sich bildet, die nach dem Auswaschen an der Luft erhitzt, in Ultramarinblau übergeht. —

Zur Darstellung des Kaliumultramarins erhitzt man nach K. Heumann[3]) Silberultramarin mit überschüssigem, gepulvertem Kaliumchlorid, -bromid oder -jodid im Porcellantiegel, laugt die erkaltete Schmelze mit Wasser aus und entfernt das ausgeschiedene Chlor-, resp. Brom- oder Jodsilber. Das Kaliumultramarin hinterbleibt als prächtig lasurblaues Pulver. Bei Anwendung von (dem leicht-

1) A. Rinne, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1323; Chem. Zeit. 1879 Nr. 31 p. 430; Dingl. Journ. 233 p. 350.

2) E. W. Büchner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 234; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 89; Chem. Zeit. 1879 Nr. 13 p. 153.

3) K. Heumann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 783; Chem. Zeit. 1879 Nr. 25 p. 334; Chem. Centralbl. 1879 p. 466; Chemic. News 1879 XL Nr. 1032 p. 109.

schmelzenden) Jodkalium erhält man das schönste Kaliumultramarin; hat man jedoch das Silberultramarin vorher für sich so lange an der Luft erhitzt, bis es eine blass-röthliche Farbe angenommen hat, so liefert es beim Schmelzen kein blaues, sondern grasgrünes Kaliumultramarin. — K. Heumann[1]) giebt noch einige Reaktionen des Silberultramarins[2]) an. Verf. hat das von ihm durch Einwirkung von Silbernitratlösung auf kieselarmes Ultramarinblau dargestellte gelbe Silberultramarin mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt; die stark verdünnte Flüssigkeit wurde filtrirt, der schwarze Niederschlag ausgewaschen und aus ihm durch Ammoniak das gebildete Chlorsilber ausgezogen. Ebenso wurde Silberultramarin mit kalter, verdünnter Salpetersäure behandelt und die in Lösung gegangene Menge Silber bestimmt. Die Analysen ergaben, dass sich genau ein Drittel des gesammten Silbergehaltes bei der Zersetzung des Silberultramarins als Schwefelsilber ausscheidet, während zwei Drittel des Silbers als Chlorsilber im Niederschlag, resp. als Silbernitrat in der Lösung zu finden sind. —

Reinhold Hoffmann[3]) erstattete einen kurzen Bericht über die Deutsche Ultramarinfabrikation, der mit den Worten schliesst: „Versucht man den augenblicklichen Stand der wissenschaftlichen Erkenntniss der chemischen Constitution der Ultramarinfarben und ihrer Fabrikation in wenigen Worten zusammenzufassen, so kann das Urtheil nur dahin lauten, dass das auf dem Verständniss dieses Industriezweiges lagernde Dunkel sich zwar zu lichten beginnt, dass aber immer noch ein weites Feld der künftigen Bearbeitung harrt." — Derselbe[4]) bespricht bei Gelegenheit der Verhandlungen über den Zolltarif im Reichstage die *wirthschaftlichen Bedingungen* der Entwicklung der deutschen Ultramarinfabrikation. —

O. Ilgen[5]) bespricht die Verwendung der Ammoniaksoda in der Ultramarinfabrikation. Zunächst constatirt der Verf., dass die Einführung der Ammoniaksoda grosse Fortschritte gemacht, jedoch noch nicht zu allgemeiner Anwendung gekommen sei, weil sie sowol in der chemischen Zusammensetzung als auch in ihren physikalischen Eigenschaften zu sehr von den früher angewendeten Sorten abweiche. Der allgemeinen Anwendung habe bisher namentlich der Vorwurf von Seiten mancher Fabrikanten entgegengestanden, dass sie vermöge ihrer Reinheit und Feinkörnigkeit sehr leicht das Zusammenschmelzen der Masse bewirken und dadurch der Blaubildung hinderlich werde. Dieser Vorwurf ist aber beseitigt, sobald man dieser zu heftigen Wirkung durch Zusatz von Sulfat entgegentritt. Dadurch, dass

1) K. Heumann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 60; Chem. Zeit. 1879 Nr. 13 p. 153.
2) Vergl. Jahresbericht 1877 p. 418; 1878 p. 496.
3) Reinhold Hoffmann, Chem. Industrie 1878 Nr. 11 p. 356.
4) Der Zolltarif für Chemikalien, Berlin 1879 (p. 22).
5) O. Ilgen, Dingl. Journ. 232 p. 177; Chem. Zeit. 1879 Nr. 23 p. 304.

die Ammoniaksoda specifisch leichter ist als der grösste Theil der anderen Rohmaterialien, muss auf die Vermischung mit diesen die grösste Sorgfalt verwendet werden. Am besten stampft man die zum Einfüllen in die Tiegel vorbereitete Mischung mit einem zugespitzten Stab so fest, dass sie bei einem allenfallsigen Umstülpen des Tiegels nicht auf die Deckel zurückfällt, und füllt die Tiegel so hoch, dass bis zum Deckel nur ein fingerbreiter Raum bleibt. Wenn man auf diese Weise verfährt, können sich die zusammenhängenden Stoffe nicht entmischen. Die Frage, wie viel Sulfat der Soda zuzumischen sei, beantwortet Verf. durch Aufführung mehrerer Beispiele für die verschiedenen Nüancen; im Durchschnitt beträgt die Menge des angewandten Sulfats ungefähr $^1/_4$ der angewandten Soda. Das in einer vom Verf. angewandten Soda von Kuhlmann in Lille in geringer Menge enthaltene Kaliumsulfat wirkte nicht schädlich, sondern spielt nach dem Verf. anscheinend dieselbe Rolle wie das Natriumsulfat. Zum Schluss empfiehlt Verf. das bei der Ammoniaksodafabrikation in grossen Mengen erhaltene Chlorcalcium als Mittel zum Niederschlagen des gewaschenen Ultramarins, das sich in reinem Wasser nicht mehr absetzen will. Dasselbe ist völlig unschädlich und verunreinigt die Waare nicht im geringsten. — Ueber den nämlichen Gegenstand äussert sich auch C. Fürstenau[1]). Im vorigen Jahre verarbeitete Verf. im Flamm- und Häfenofen, sowol bei direktem Blaubrennen als auch beim Röstprocess, Ammoniaksoda auf Ultramarin. Die Resultate waren ausgezeichnet schön. Dieses Frühjahr, unter ganz gleichen Umständen, erhielt er trübe Farben. Schon beim Füllen der Muffeln fiel die grosse Leichtigkeit der mit letzter Sendung erhaltenen Soda auf, denn statt wie früher 1216 Kilogrm., gingen jetzt nur 1122 Kilogrm. Ultramarinmischung in je eine Muffel. Verf. verfolgte nun die Sache weiter und untersuchte Ammoniaksoda, wol von derselben Fabrik, aber von verschiedenen Agenten (R. und B.). Zuerst prüfte er auf das Gewicht gleicher Maasse, ganz wie bei Bestimmung des Gewichtes der Getreidesorten, denn das specifische Gewicht konnte kein Resultat geben.

Es wogen: 100 Cubikcentim. Soda R. 71,5 Grm.
100 „ „ B. 81,5 „

Schon diese Verschiedenheit ist unangenehm, aber eine andere ist geradezu schädlich; es ist das Schwinden in gelinder Glühhitze. Ueber der Spirituslampe veränderte

in drei Versuchen:	Soda R.: von	4,5 auf 2,3	Vol.
	„ „ „	4,0 „ 2,0	„
	„ „ „	4,0 „ 2,1	„
	Soda R.: von	12,5 auf 6,4	Vol.
in zwei Versuchen:	Soda B.: von	4,0 auf 3,5	Vol.
	„ „ „	4,0 „ 3,5	„
	Soda B.: von	8,0 auf 7,0	Vol.

1) C. Fürstenau, Dingl. Journ. 233 p. 432; Chem. Zeit. 1879 Nr. 32 p. 441; Chemic. News 1879 XL Nr. 1030 p. 89.

Eine ähnliche Verschiedenheit war die Ursache der verschiedenen Resultate. Zum Vergleich untersuchte Verf. die gewöhnlich angewendeten, nämlich: österreichische Ultramarinsoda und englische 57° Soda. Es wogen:

100 Cubikcentim. österreich. Ultramarinsoda 106,4 Grm.
100 „ englische 57° Soda 119,0 „

Beim Glühen über der Spirituslampe erlitt keine von beiden eine Volumveränderung. Eine Volumveränderung von 8 auf 7 Vol. kann durch Beifügung österreichischer, oder noch besser englischer Soda für Ultramarin unschädlich gemacht werden; die Soda liefert dann schönste Produkte; eine Schwindung aber von 12,5 auf 6,4 macht diese Soda für Ultramarinfabrikation untauglich. Es entstehen, hauptsächlich in den Muffeln, bis zu 2 Centim. breite Spalten in der Masse, welche eine gleichmässige Vertheilung der entweichenden Gase verhindern; an den Wänden der Spalten wird die Waare violett, roth oder gar weiss und bleibt innen grünlich. In Häfen hat dies so grossen Schaden nicht, doch wird auch hier die Produktionskraft in denselben Räumen bedeutend vermindert. Hauptsächlich diese Ungleichheit in dem Schwindungsvermögen ist daher die Ursache, dass der Eine ein günstiges, der Andere ein verwerfendes Urtheil über die Anwendung der Ammoniaksoda in der Ultramarinfabrikation fällen muss. Würde der Sodafabrikant seine Soda gehörig calciniren, so dass dieselbe, wenn sie auch, als aus doppeltkohlensaurem Natrium gewonnen, immer ein grösseres Volumen haben wird, als Leblanc'sche Soda, doch bei angehender Rothglut nicht mehr schwindet, so würde auch die Ammoniaksoda ausgezeichnete Resultate liefern. (Solvay liefert bekanntlich seit längerer Zeit *verdichtete* Ammoniaksoda in den Handel. d. Red.) —

E. Büchner[1]) (in Pfungstadt) führte eine Untersuchung aus über Temperaturen in den Ultramarin-(Muffel-)Oefen. Zunächst gedenkt der Verf. der Untersuchungen von F. Fischer[2]) und schickt dann seinen Beobachtungen voraus, dass er dieselben noch nicht für abgeschlossen betrachte, sondern dass sie hauptsächlich dazu dienen sollen, Vergleiche mit den Fischer'schen Untersuchungen anzustellen. Nachstehende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der erzielten Resultate, und sind diese die Mittel aus 753 einzelnen Beobachtungen.

1) *Stunden nach dem Anstecken.*

4—6	6—8	8—10	10—12	12—14	16	24—26	26—28	28—30	32—34	35—37	48—50	50—52	52—54	54—56
322	374	418	510	497	556	727	705	715	736	767	860	900	850	890°
Zahl der gemachten Beobachtungen.														
13	19	17	30	10	7	12	35	25	7	22	17	40	30	10

1) E. Büchner, Dingl. Journ. 232 p. 429; Chem. Zeit. 1879 Nr. 31 p. 430.

2) Jahresbericht 1876 p. 555.

2) *Stunden nach Schluss.*

2—4	4—6	6—8	8—10
860	830	810	810°
Zahl der Beobachtungen.			
5	12	36	15

3) *Tage nach Schluss.*

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
660	510	440	380	350	310	280	260	235	200	195	160	150	130	125	120	100	85°
Zahl der Beobachtungen.																	
62	71	42	68	65	51	29	24	28	12	12	25	11	8	7	3	3	4

Während F. Fischer die für den Ultramarinprocess erforderliche Temperatur auf etwa 700° angiebt, kommt Verf. bei seinen Beobachtungen zu 850—900°, da die eigentliche Reaktion zwischen der 50—54. Stunde liegt. Die Temperaturmessungen wurden ausschliesslich mit einem F. Fischer'schen Calorimeter ausgeführt. Da die Messungen mit dem Calorimeter, so genau dieselben auch sind, sehr umständlich waren, viel Zeit kosteten und zu einer Beobachtung immer 2 Personen nöthig machten, so mussten dieselben aus diesen Gründen wieder eingestellt werden. Verf. hat sich deshalb ein Pyrometer (siehe die Originalarbeit) construirt, von dem er glaubt, dass es für die weitaus meisten Fälle in der Technik genügt. Verf. bespricht ferner mit einigen Worten die bei dem Ultramarinprocess entstehenden Gase, die nicht durch Feuergase verunreinigt sein dürfen. Verf. hat die Schwierigkeit der gesonderten Auffangung durch eine besondere Ofenconstruktion gelöst, doch kann er erst das Resultat einer qualitativen Untersuchung der Gase mittheilen, aus welcher hervorgeht, dass in den Gasen CO_2, H_2S, CnHn, (COS?) SO_2 und SO_3 enthalten sind. Auch das Auftreten von schwefelsaurem Ammoniak hat Verf. beobachtet. —

C. Fürstenau[1]) macht Mittheilung über verzuckertes Ultramarin. Im Jahre 1872 brachte der Verf.[2]) eine Notiz über das Mengen des Ultramarins mit Gyps. Dasselbe war damals noch ziemlich unschuldiger Natur und bestand darin, dass man die, durch öfteres Sieben innig gemengte Ultramaringypsmischung mit Wasser anfeuchtete, über Nacht liegen liess, dann durch ein grobes Handsieb siebte und sehr langsam an der Luft trocknete, die Farbe blieb dann dunkler. Man ging hierbei selten über gleiche Theile Gyps und Ultramarin hinaus, und schliesslich hatte man doch immer ein trocknes Produkt. In neuester Zeit aber hat das Mengen mit Gyps, besonders in Oesterreich, solche Dimensionen angenommen, dass man ohne Uebertreibung sagen kann, die Fabriken liefern dreimal mehr Gyps als

1) C. Fürstenau, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 163; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 28 p. 258; Chem. Zeit. 1879 Nr. 9 p. 95; 14 p. 162.
2) Jahresbericht 1872 p. 314.

Ultramarin in den Handel, und doch viel dunklere Waare als früher, aber die Waare ist und bleibt feucht. Man hat es durch Anwendung von Glycerin oder Syrup, oder ein Gemenge von beiden, dahin gebracht, dass selbst bei einer Mischung von 1 Th. Ultramarin und 6 Th. Gyps ein Laie die Beimengung noch nicht bemerken kann. Dass solche Produkte keinen Werth haben, ist selbstverständlich, aber dem kleinen Kaufmann und Detaillisten ist geholfen, er hat für weniges Geld dunkle Waare. Dem Verbraucher freilich, dem Maurer, Zimmermaler, der Wäscherin schwindet das schöne Blau unter den Händen; wer es gar in Firniss anwenden will, der bekommt eine graublaue, käsige Masse, welche völlig unbrauchbar ist. Doch wurde auf diese Zusätze in Oesterreich, als *„Verbesserung"* des Ultramarins, ein Privilegium ertheilt. Da nun alle diese Farben süss schmecken, so sollte der Käufer derartig billige Sorten jedesmal durch den Geschmack prüfen und verzuckerten Ultramarin absolut verwerfen. Eine andere Frage ist es, ob gemengtes Ultramarin überhaupt zu verwerfen sei. Diese Frage muss verneinend beantwortet werden, da z. B. für Maurer und Zimmermaler eine Farbe, welche schon vorher mässig (vielleicht 2 Ultramarin auf 1 Gyps) trocken gemengt ist, sich mit Kalk oder Thon weit leichter mischen lässt und unmittelbar in den weissen Brei eingerührt werden kann, ohne dass beim Verarbeiten einzelne blaue Punkte zum Vorschein kommen, was bei reinen besonders sehr feinen Sorten immer der Fall ist. —

E. Büchner[1]) veröffentlichte im vorigen Jahre eine Abhandlung über Ultramarin, in welcher bezüglich der Entdeckung des Ultramarins (es soll wol heissen „Erfindung"?) Chr. Gmelin in Tübingen, wie man in Deutschland allgemein glaubt, als der Urheber der Darstellung des künstlichen Ultramarins genannt wird. E. Guimet hat gegen diese Auffassung protestirt. E. Büchner[2]) hält jedoch seine Behauptung aufrecht[3]).

Zur Beachtung bei Abfassung von Dienstverträgen möge folgender Vorfall dienen: Vom Handelsgerichte in Düsseldorf wurde am 19. September 1879 eine Entscheidung gefällt, die für gewisse Kreise von Interesse sein dürfte. Der Chemiker H. war seiner Zeit als Techniker bei der Ultra-

---

1) E. Büchner, Chem. Zeit. 1878 p. 121 und 453.

2) Chem. Zeit. 1879 Nr. 30 p. 410.

3) Die Frage nach der Priorität der Erfindung des Ultramarins scheint meines Erachtens bis jetzt etwas zu sehr auf die leichte Achsel genommen und das *„audiatur et altera pars"* viel zu wenig berücksichtigt worden zu sein. Das sorgfältige Studium der mir von E. Guimet übergebenen Aktenstücke hat mir die Ueberzeugung verschafft, dass Guimet *sen.* unzweifelhaft der Erste war, der Ultramarin fabricirte und Versuche über Ultramarinbereitung zu einer Zeit anstellte, in der ihm die Laboratoriumsversuche Gmelin's unmöglich bekannt sein konnten. Leykauf's Erfindung des Ultramarins (vielleicht auch die von C. Leverkus ?) steht eben so wenig in irgend einem Zusammenhang mit Gmelin's Arbeiten und deutet vielmehr entschieden auf von Frankreich importirte Ideen hin. Auch sei hier vorläufig bemerkt, dass lange vor Gmelin Prof. N. v. Fuchs an der Universität Landshut im Jahre 1819 schon künstliches Ultramarin in Händen hatte. R. W.

marinfabrik Sophienau, Aktiengesellschaft bei Coburg, engagirt, löste jedoch nach 3 Jahren unter gegenseitigem Einverständnisse das Verhältniss mit der ihm auferlegten Bedingung, innerhalb 5 Jahren nach Austritt in kein Concurrenzgeschäft zu treten, widrigenfalls er eine Conventionalstrafe von 5000 fl. zu zahlen hätte. Im Jahre 1876, ein Jahr nach Austritt aus Sophienau, übernahm H. die Leitung der Düsseldorfer Ultramarinfabrik, J. P. Piedboeuf zu Düsseldorf, damit glaubte nun die Ultramarinfabrik Sophienau die Conventionalstrafe verfallen und verlangte Zahlung derselben. H. verweigerte die Bezahlung mit der Behauptung, in kein Concurrenzgeschäft getreten zu sein, worauf Sophienau beim Handelsgerichte zu Düsseldorf Klage stellte. Dasselbe wies jedoch die Klage kostenfällig ab, nachdem durch Zeugen und Experten, sowie von dem Advokat-Anwalt in präciser Weise auseinandergesetzt wurde, dass beide Etablissements in keiner Weise Concurrenzgeschäfte seien, indem in Sophienau lediglich kieselsäurearmes, helles, grünblaues Sulfat-Ultramarin hergestellt werde, während die Düsseldorfer Ultramarinfabrik J. P. Piedboeuf sich mit der Fabrikation des kieselsäurereichen, dunklen, tiefgefeuerten, sogenannten alaunbeständigen Soda-Ultramarins befasse. Hätte die Ultramarinfabrik Sophienau verhindern wollen, dass H. nach Austritt aus ihren Diensten überhaupt in eine Ultramarinfabrik eintrete, dann hätte sie dies seiner Zeit in dem Vertrag dahin präcisiren müssen, dass sie statt des relativen Ausdruckes Concurrenzgeschäft die weit unzweifelhaftere Bezeichnung „Ultramarinfabrik“ gesetzt hätte.

Blutlaugensalz und Berlinerblau.

Josef Tscherniak und Heinrich Günzburg[1]) (in Paris) liessen sich ein synthetisches Verfahren Rhodan- und Ferrocyanverbindungen darzustellen und die hierzu dienenden Apparate patentiren (D. R. P. Nr. 3199 vom 9. April 1878)[2]). Das Verfahren basirt auf Vereinigung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. In einen Papinianischen Kessel, der im Innern emaillirt ist, werden 100 Th. Schwefelkohlenstoff und 200 Th. einer 85procentigen Ammoniaklösung gebracht. Der Kessel ist mit einem schraubenförmigen Rührer versehen, welcher gestattet, die Flüssigkeiten innig zu mischen. Der untere Theil des Kessels wird durch eine Dampfschlange bis auf 110° erwärmt, während der obere Theil durch Wasser kühl gehalten wird. Es entsteht dadurch während der ganzen Dauer der Operation eine continuirliche Destillation des flüchtigsten Körpers, des Schwefelkohlenstoffs, von den heissen Theilen zu den kälteren des Apparates und die Mischung geht automatisch aufs vollständigste vor sich. Nachdem die Erwärmung drei bis vier Stunden gedauert hat, ist die Operation vollendet; es bildet sich Rhodanammonium und Schwefelwasserstoff nach folgender Formel

$$CS_2 + 2\,NH_3 = H_2S + NCS.NH_4.$$

Wenn die Operation vollendet ist, drängt der im Innern des Kessels herrschende Druck die Flüssigkeit durch einen besonderen Kühler

1) Jos. Tscherniak und Heinr. Günsburg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 140; Dingl. Journ. 232 p. 80; Chem. Centralbl. 1879 p. 480; Chem. Industrie 1878 Nr. 12 p. 400.

2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 500.



hindurch in ein Gefäss, welches gestattet, den noch nicht gebundenen Schwefelkohlenstoff auszuziehen. Von da läuft die Flüssigkeit ab in einen Behälter mit doppelten Wänden, in welchem die Flüssigkeit verdampft wird. Man hört mit der Verdampfung auf, wenn die Temperatur der Flüssigkeit 120° erreicht hat und bringt dann die Rhodanammoniumlösung mit der nöthigen Menge ungelöschten Kalkes in einen besonderen Apparat, um das in dem Rhodanammonium enthaltene Ammoniak, welches die Hälfte der ganzen in Verwendung genommenen Menge Ammoniaks ausmacht, wiederzugewinnen und um jenes Salz in Rhodancalcium überzuführen. Wenn es sich darum handelt, Schwefelcyanammonium selbst als Handelswaare zu gewinnen, braucht man nur die bei 125° abgedampfte Flüssigkeit auskrystallisiren zu lassen, um ein ganz reines, schön krystallisirtes Salz zu erhalten. Das Rhodancalcium dient als Hilfsprodukt in der Fabrikation anderer Rhodanverbindungen. Man braucht nur irgend ein lösliches Carbonat oder Sulfat zuzusetzen, um einen Niederschlag von schwefel- oder kohlensaurem Kalk und eine Lösung einer neuen Rhodanverbindung zu gewinnen. Um die Ferrocyanverbindung darzustellen, mischt man sehr innig 6 Mol. Rhodankalium mit 5 Mol. Kalk, 5 Atomgewichten Kohle und 1 Mol. fein zertheiltem Eisen. Letzteres gewinnt man, indem man in einem Apparat, welcher gestattet, das reducirte Eisen unter Abschluss der Luft zu entfernen, Rückstände von guten Pyriten mittelst Kohle reducirt. Die Mischung dieser vollständig getrockneten Stoffe wird bis zur Rothglühhitze erwärmt, und es findet dann folgende Reaktion statt: $6NCSK + 5CaO + 5C + Fe = FeS + 5CaS + 5CO + 6CNK$.

Die gewonnene Lösung ist concentrirt und zur Krystallisation geeignet; sie liefert reichlich Krystalle von Ferrocyankalium. —

W. Weldon[1]) nahm ein Patent auf Verbesserungen in der Herstellung von Cyaniden von Alkalien und Erdmetallen[2]) (E. P. Nr. 3621 vom 13. September 1878). So oft man bis jetzt versucht hat, aus atmosphärischem Stickstoff die Cyanide von Alkalien und Erdmetallen herzustellen, hat man stets die Temperatur der „Weissglut“ angewandt. Der Patentträger hat nun gefunden, dass diese durch Einwirkung atmosphärischen Stickstoffs auf alkalisirte Holzkohle oder Mischungen von Kohle mit Alkalien oder alkalischen Erden gebildeten Cyanide viel schneller und in bedeutend grösserer Menge bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen entstehen, als bei den bis jetzt angewandten hohen Wärmegraden. Die zweckmässige Temperatur ist hellroth oder noch darunter. Als Apparat benutzt er einen rotirenden Ofen, ähnlich wie er bei der Fabrikation von Rohsoda verwendet wird. — William Virgo Wilson[3]) liess sich die Dar-

1) Chem. Zeit. 1879 Nr. 38 p. 549.

2) Die Vorschläge von H. Kolbe (Handwörterbuch der Chemie 1849 ... IV p. 272, *Anmerkung*), Cyankalium direkt zu erzeugen, sind immer noch ...hen Grade beachtenswerth. D. Red.

3) William Virgo Wilson, Chem. Industrie 1879 Nr. 1 p. 10.

stellung von Cyanverbindungen aus Rückständen der Gasbereitung patentiren (E. P. Nr. 314 vom 24. Jan. 1878). Die Ferrocyanverbindungen aus den Rückständen der Leuchtgasreinigung werden wie gewöhnlich mit Kalk ausgezogen und mit einem Eisensalz in Form von Berlinerblau gefällt. Das Neue des Patentes besteht darin, dass der getrocknete Niederschlag mit Petroleum oder Benzol behandelt wird, um theerige Unreinigkeiten zu entfernen. — G. Krämer[1]) bemerkt (gelegentlich eines Berichtes über Alkohol und organische Säuren), dass unter gewissen Voraussetzungen (Anwendung der synthetischen Darstellung der Ameisensäure[2]) und deren Verhalten analog der Essigsäure bei der Darstellung derselben nach Melsens' Verfahren) die Frage einmal wieder näher treten könnte, die Cyanverbindungen aus dem ameisensauren Ammoniak darzustellen[3]). —

Aluminiumpräparate.

Unter den Fundorten des Bauxits ist Irland erwähnenswerth. Der irische Bauxit (*Irish-Hill-Bauxite* oder *Alum-Clay*) wird von der *Irish Hill Mining Company* in Antrien in Irland ausgebeutet. (Der Direktor der irischen Bauxitwerke ist Mr. Gw. G. Blackwell, Liverpool, 5 *Chapel-Street.*) — Ed. Donath[4]) (in Leoben) weist den geringsten Gehalt an freier Schwefelsäure in dem käuflichen Aluminiumsulfat dadurch nach, dass er eine Lösung der letzteren bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen Tropfen Jodkalium- und Kaliumbichromatlösung versetzt und mit Schwefelkohlenstoff ausschüttelt, wo sich die freie Säure durch die Jodreaktion zu erkennen giebt. Normales Aluminiumsulfat giebt diese Reaktion nicht. — Fr. Laur[5]) (in Paris) liess sich in England (Nr. 771 vom 25. Febr. 1878) Verbesserungen in der Darstellung von Aluminiumsulfat patentiren. Schwefelsäure von 5° B. wird in einem Bleigefäss zum Sieden erhitzt; dann wird die entsprechende Menge gepulverten Bauxits hinzugegeben. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wird mit Wasser verdünnt und, nachdem sich Kieselsäure und unangegriffener Bauxit abgesetzt haben, wird dekantirt. Die Lösung, welche nahezu neutral sein muss, enthält ungefähr 1/2 Proc. Eisen als Oxyd. Dies wird durch

1) G. Krämer, Chem. Industrie 1879 Nr. 12 p. 391.
2) Nach der Methode von Merz und Tibirica, Jahresbericht 1878 p. 551.
3) Nach R. Andreasch zerfällt nun freilich das Ammonformiat bei höherer Temperatur nicht, wie man bisher allgemein annahm in Cyanwasserstoffsäure und Wasser, sondern es bildet sich hauptsächlich Formamid. Vergl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 973; Chemic. News 1879 XL Nr. 1036 p. 169.
4) Ed. Donath, Dingl. Journ. 233 p. 80.
5) Fr. Laur, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 394; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 45; Dingl. Journ. 233 p. 87.

Einhängen von Zinkplatten vollständig als schwarzes, metallisches Pulver abgeschieden. — M. A. Gaudin und J. P. Fonquerque[1]) beschreiben ein Verfahren der Fabrikation von eisenfreiem Ammoniakalaun. Kocht man ein Gemenge von eisenhaltigem Aluminsulfat, Eisenvitriol und Eisenalaun in einem gusseisernen Gefässe, so nimmt der Eisengehalt der erstern zu, jedoch unter Freiwerden von nascirendem Wasserstoff, durch den alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt wird. Zeigt die Lösung keine Reaktion auf Eisenoxyd mehr, so concentrirt und filtrirt man die Flüssigkeit und versetzt sie mit einer gleichfalls concentrirten und filtrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon, worauf man einen rein weissen krystallinischen Niederschlag von eisenfreiem Ammoniakalaun erhält, der durch Auswaschen von jeder Spur der stark eisenhaltigen Mutterlauge befreit wird. Auf dieses scheinbar paradoxe Verhalten haben die Verff. ein neues Verfahren zu fabrikmässiger Gewinnung von fast gänzlich eisenfreiem Ammoniakalaun aus Aluminsulfat von jedem Eisengehalte gegründet, bei dessen Ausführung sie eiserne Gefässe und zweckentsprechende Reduktionsmittel verwenden. Bei Verarbeitung von eisenarmem Sulfat benutzen sie eiserne oder auch mit Eisendrehspänen beschickte dampfgeheizte Holzgefässe; bei sehr eisenreichem Rohmaterial dagegen darf der Eisengehalt nicht zu stark erhöhet werden. In diesem Falle verwenden sie statt Eisen-, Holzsägespäne, Haare oder dgl. als Reduktionsmittel; dann aber muss das Gemisch bis zur Verkohlung dieser Materialien erhitzt werden. Zur Vermeidung des Zurückbleibens von eisenhaltiger Mutterlauge in dem fertigen Produkte muss man das letztere durch fortwährendes Umrühren in fein- oder zuckerkörniger Form zu erhalten suchen, wodurch zugleich das Auswaschen erleichtert wird. —

Gust. Löwig und Fr. Löwig[2]) erhielten zu ihrem Verfahren der Darstellung von Aetzalkalien und Thonerdepräparaten[3]) ein Zusatzpatent, welches den Zweck hat Chloraluminium (*ohne* Erdaluminate) darzustellen (D. R. P. Nr. 2248 v. 5. Febr. 1878). Die Patentinhaber wenden zu diesem Zwecke entweder ein Thonerdehydrat, welches nicht nach ihrem Verfahren gewonnen wurde und keine oder nicht genügende entfärbende Eigenschaften besitzt, oder welches nach erfolgter Benutzung und nach Entfernung der in ihm befindlichen fremden Stoffe durch Glühen, Verbrennen etc., gelöst werden soll, oder thonhaltige Mineralien, wie möglichst eisenfreien Bauxit, gute Thone oder Kaoline, sowie andere Silicate an. Solche Stoffe sind, wenn sie nicht schon in fein vertheiltem Zustand vorkommen, zunächst zu feinem Pulver zu zerkleinern, die Thone, nachdem sie einer Glühung unterworfen worden sind, damit die zur Lösung zu verwendende Salzsäure

1) M. A. Gaudin und J. P. Fonquerque, Monit. industriel 1879 Nr. 5 p. 680; Chem. Industrie 1879 Nr. 1 p. 7; Chem. Zeit. 1878 Nr. 50 p. 552.
2) Gust. Löwig und Fr. Löwig, Chem. Industrie 1878 Nr. 10 p. 330.
3) Jahresbericht 1877 p. 411; 1878 p. 507.

möglichst viel Berührungspunkte findet. Hierauf rührt man das Rohmaterial mit so viel Salzsäure, als der zu lösenden Thonerde entspricht, in einem Gefässe gut an, verschliesst dasselbe luftdicht und lässt nunmehr die Einwirkung der Salzsäure auf die Thonerde unter Erwärmung mit Dampf und hohem Druck vor sich gehen. Um eine gleichzeitige die Einwirkung beschleunigende Bewegung in der Masse hervorzurufen, lässt man die Luft oder den Dampf, durch welche die Spannung oder der Druck erzeugt werden soll, durch ein bis an den Boden des Gefässes, führendes Rohr eintreten und öffnet am Deckel einen Hahn so weit, dass immer etwas Dampf oder Luft abblasen kann. Auf diese Weise kann man durch die nachströmenden Gase ein beständiges oder zeitweiliges Vermischen der Masse erreichen. So kann man bei Anwendung sehr concentrirter Salzsäure ein Chloraluminium von einer Stärke bis zu 36 und mehr Graden erhalten. Rücksichtlich der Auflösung von Erdaluminaten ist noch ergänzend beizufügen, dass sich ein Theil der Salzsäure durch Schwefelsäure ersetzen lässt, wenn an ersterer gespart werden soll, indem man durch Anwendung von den alkalischen Erden entsprechenden äquivalenten Mengen Schwefelsäure, deren schwer lösliche schwefelsauren Salze erhält, während das Chloraluminium in Lösung geht. Fällt man aus Chloraluminiumlösung, welche aus Erdaluminaten, z. B. Al_2O_3, 3 CaO und Salzsäure gewonnen wurde, mittelst einer alkalischen Erde oder deren kohlensauren Salzen die Thonerde aus, so hat man auf 1 Aequivalent Thonerde (Al_2O_3) von Salzsäure 12 Aequivalente (Aluminium = 27,4) anzuwenden; wenn man dagegen wieder mit Al_2O_3 3 CaO fällt, so werden nur 6 HCl auf 1 Al_2O_3 verwendet. Stellte man sich dagegen die Lösung von Al_2Cl_6 aus Thon oder dergleichen dar, so hat man bei Fällung mittelst alkalischer Erden oder deren kohlensauren Salzen auf 1 Al_2O_3 6 Aequivalente HCl verbraucht und bei Fällung mit Erdaluminaten z. B. Al_2O_3, 3 CaO auf 1 Al_2O_3 nur 3 Aequivalente HCl. Noch günstiger stellt sich dieses Verhältniss, wenn man thonerdereichere Aluminate durch die beschriebene Glühung von alkalischen Erden mit Thonerde oder thonerdehaltigen Mineralien darstellt. An Stelle von Salzsäure lässt sich nun aber auch Schwefelsäure anwenden, um die Thonerdelösung darzustellen, aus welcher mit den oben genannten Fällungsmitteln die colloidale Thonerde abgeschieden werden soll. Doch erhält man aus der schwefelsauren Thonerdelösung nicht ein reines, sondern mit den schwefelsauren Salzen der alkalischen Erde, welche zur Fällung benutzt wurde, vermischtes Produkt. Solche Thonerde besitzt jedoch ganz ähnliche Eigenschaften wie reine; sie entfärbt und es lässt sich aus ihr eben so gut, wie aus reiner Thonerde, durch Lösung in Essigsäure essigsaure Thonerde darstellen; auch lässt sich die reine infolge der Verschiedenheit der specifischen Gewichte der Thonerde und schwefelsauren Salze aus der Mischung durch Decantirung oder auf sonstige bekannte Arten auswaschen. Durch diese Abänderungen des früher patentirten Verfahrens wird zunächst die grösstmögliche Anwendung

der colloidalen Thonerde bezweckt, dann aber auch die Wiederverwerthung der bei der Zuckerfabrikation verwendeten Thonerde. Die angeführten Methoden schliessen dabei die Verwerthung der in die Thonerde übergegangenen Nichtzuckerstoffe nicht aus, dieselben lassen sich vielmehr mit dem Verfahren der Wiedergewinnung der Thonerde recht gut verbinden. —

Behnke[1]) (in Billwärder) liess sich ein Verfahren zur Darstellung von Thonerde und kohlensauren Alkalien patentiren (D. R. P. Nr. 7256 vom 1. April 1879)[2]). Bei einer der Glühhitze naheliegenden Temperatur lässt man die Materialien: Kohle, Natrium- (bezw. Kalium-) Sulfat, Bauxit und Eisenoxyd, auf einander wirken. Zu dem Zweck vermischt man entweder sämmtliche vier Materialien zuerst mit einander, oder man erhitzt zunächst Sulfat und Kohle, glüht dieselben und vermischt das Glühprodukt mit dem Bauxit und Eisenoxyd. Das Sulfat verwendet man als grobes Pulver, die Kohle sowol grobpulverig, wie auch in Stückform bis zur Haselnussgrösse; das Thonerdemineral, sowie das Eisenoxyd verwendet man in Form recht feinen Pulvers. Was die Mengenverhältnisse anbetrifft, so muss auf 1 Aequivalent Thonerde mindestens 1 Aequivalent Alkali und auf 2 Aequivalente Sulfat wenigstens 1 Aequivalent Eisenoxyd kommen. Das obige Gemisch erhitzt man auf dem offenen Herde eines Flammofens oder in einer geschlossenen Muffel auf oben genannte Temperatur. Das (der Regel nach nur gefrittete) Glühprodukt laugt man, nachdem es zerkleinert, mit Wasser aus, wobei das entstandene Alkali-Aluminat (nebst etwas unzersetztem Sulfat) in Lösung geht, während das entstandene Schwefeleisen als Rückstand bleibt. Die Laugen zersetzt man durch Kohlensäure oder kohlensäurehaltige Feuergase, wobei Thonerdehydrat und Soda- resp. Potaschenlauge resultiren. Den schwefeleisenhaltigen Rückstand trocknet man, macht seinen Schwefelgehalt durch Calcination und Gewinnung der schwefligen Säure nutzbar und verwendet den Calcinationsrückstand statt frischen Eisenoxyds. — Condy und Rosenthal[3]) erhielten auf ein Verfahren zur Darstellung eisenfreier Thonerde durch Schwefelung des Eisens und Zersetzung des Schwefeleisens mittelst verdünnter Säure ein Patent (D. R. P. Nr. 5589 vom 25. Juni 1878). Das fein gepulverte Mineral, z. B. Bauxit, wird in einen eisernen, mit Blei ausgeschlagenen und mit Rührwerk versehenen Kochapparat gebracht und mit so viel einer Lösung von Schwefelnatrium gemischt, dass auf je einen Theil des im Mineral enthaltenen Eisens wenigstens $1^1/_2$ Theile oder mehr Schwefelnatrium, resp. Schwefelkalium kommen. Nach

---

1) Behnke, Chem. Zeit. 1879 Nr. 42 p. 613.

2) Vergl. das Patent von G. und Fr. Löwig, Jahresbericht 1878 p. 507 und die *Anmerkung* sub 1, Jahresbericht 1878 p. 509.

3) Condy und Rosenthal, Chem. Industrie 1878 Nr. 11 p. 364; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1025; Chem. Zeit. 1879 Nr. 22 p. 288; Dingl. Journ. 233 p. 493.

Verdünnen mit heissem Wasser zu einem dünnen Brei wird die Mischung unter fortwährendem Umrühren entweder von aussen durch Feuer oder von innen durch Dampf etwa zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen zieht man die überstehende Flüssigkeit ab und erwärmt den nunmehr aus Schwefeleisen, Thonerde und den sonstigen Bestandtheilen des Bauxits bestehenden Niederschlag mit verdünnter Salzsäure bis zur vollständigen Lösung des Schwefeleisens, welches man nun durch Filtriren und Auswaschen der Thonerde von letzterer trennt. Statt der Schwefelalkalien kann man auch Schwefelwasserstoff im Entstehungszustande anwenden, welchen man zweckmässig aus Schwefelcalcium oder Schwefelbarium durch Behandeln mit Säuren erhält. — G. Lösekann[1]) ermittelte das Verhalten alkalischer Thonerdelösungen gegen Schwefelwasserstoff. Versetzt man ein Thonerdesalz mit Natron- oder Kalilauge bis zur Lösung des Niederschlages und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, so wird alle Thonerde als Hydrat gefällt. Dies tritt selbst bei sehr grossem Ueberschusse des alkalischen Fällungsmittels ein, und zwar beginnt die Abscheidung der Thonerde, wenn das überschüssige Alkali nahezu in Sulfhydrat umgewandelt ist. Kocht man die Flüssigkeit mit dem durch Schwefelwasserstoff gefällten Niederschlage, so löst sich Alles wieder auf. —

Urbain und Renoul[2]) stellten durch Fällen von Alaun mit Natriumcarbonat in der Kälte eine Verbindung der Thonerde mit Kohlensäure dar, welche in 100 Theilen 52 Th. Thonerde, 11 Th. Kohlensäure und 37 Th. Wasser enthält. — F. Cross[3]) hat über die Löslichkeit von Thonerdehydrat in Ammoniak Versuche angestellt und ein physikalisch Isomeres der Thonerde aufgefunden. Aus seinen Versuchen geht hervor, dass Thonerdehydrat im Moment der Fällung bis zu einem gewissen Grade in Ammoniak löslich ist, doch ist diese Löslichkeit von der Stärke des Ammoniaks unabhängig und wird erheblich beeinträchtigt durch die Gegenwart ammoniakalischer Salze. Durch Kochen des gefällten Oxydhydrates mit Ammoniak wird der Niederschlag körnig und langsam löslich in kochender Salzsäure. Bei 100° getrocknet, stellt er ein weisses opakes Pulver dar, welches beim Glühen nicht erheblich sich ändert, dagegen im hohen Grade hygroskopisch und 35,7 Proc. Wasser aufzunehmen im Stande ist. — A. Tedesco[4]) empfiehlt das Thonerdesulfat als Desinfektionsmittel (wirkt ähnlich wie das seiner Zeit viel besprochene Chloralum[5])).

---

1) G. Lösekann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 56; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 58; Chem. Centralbl. 1879 p. 227.

2) Urbain und Renoul, Monit. scientif. 1879 Nr. 451 p. 779.

3) F. Cross, Chemic. News 1879 XXXIX p. 161; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 207; Chem. Centralbl. 1879 p. 387.

4) A. Tedesco, Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 154.

5) Jahresbericht 1870 p. 232; 1871 p. 702, 706; 1872 p. 321, 323, 324.

M.[1] lieferte eine ausführliche Beschreibung der thüringer Erdfarbenindustrie, die um so werthvoller ist, als zuverlässige Angaben über diesen in wirthschaftlicher Hinsicht so wichtigen Industriezweig in der technologischen Literatur bisher fehlten. Schon seit langen Jahren hat Saalfeld den Ruf eines Centrums der Erd- oder Mineralfarbenindustrie. Die Anfänge dieser Industrie fallen, soweit die geschichtlichen Notizen reichen, ziemlich zusammen mit dem Erlöschen des Saalfelder Bergbaues, welcher im 16. Jahrhundert seine höchste Blüthe erreicht hatte: der Ausgang des 17. Jahrhunderts kann als die Zeit betrachtet werden, wo man auf eine Anzahl farbiger Erden als technisch nutzbar aufmerksam wurde. Der Aufschwung der Erdfarbenindustrie datirt jedoch von der Gründung des Bohn'schen Farbengeschäfts um das Jahr 1827, welches als das grösste derartige Geschäft in Deutschland bezeichnet werden muss. Die bei der Gewinnung von allen nichtfärbenden Elementen getrennte Roherde wird durch längeres Liegen im Freien, besonders aber durch Ueberwinterung, wesentlich besser, d. h. zertheilungsfähiger, so dass man sie zum Theil erst nach Jahren in die Fabrikräume bringt, um sie einer rein mechanischen, lediglich der grössern oder geringern Härte entsprechend abgeänderter Behandlung zu unterwerfen. Die schwieriger oder nicht zerreibliche Erde, welche im Ganzen einen geringen Procentsatz ausmacht, gelangt unter ein Stampf- oder Pochwerk, und wird dann entweder durch einen continuirlich mit bestimmter Geschwindigkeit zulaufenden Wasserstrahl abgeschwemmt und nach Absetzung ungenügend zerkleinerter Theile in Kästen dem Absetzen überlassen, oder es wird das nur auf eine bestimmte Korngrösse gebrachte Mineral auf Nassmühlen mit Wasser fein gemahlen und in unten angegebener Weise geschlämmt. Die Hauptmasse der Farberden wird ohne weitere Vorbereitung dem Schlämmen unterworfen. Die billigen Arbeitskräfte, welche bis zum Jahre 1870/71 verfügbar waren, gestatteten diese Arbeit ausschliesslich als Handarbeit ausführen zu lassen, wie einige Etablissements dies noch heute thun, während die anderen neben eingerichteten „mechanischen Schlämmereien" auch jene nicht ganz aufgegeben haben, um die zeitweilig irgendwo entbehrlich werdenden Kräfte beschäftigen zu können. Die ganze Vorrichtung der Handschlämmerei besteht zunächst in einem etwa 1 Meter weiten und 0,5 bis 0,7 Meter hohen Rührbottich, in welchem 1 bis $1^1/_2$ Ctr. nicht zu grossstückige Roherde eingetragen und mit der 6 bis 10fachen Menge Wasser tüchtig aufgerührt, wenn nöthig, auch mittelst eines hölzernen Stempels gestampft werden kann. Links davon ist etwas höher das sogenannte Absatz- oder Tripelgefäss aufgestellt, in welches der dünne Farbenschlamm durch ein kleines hochrahmiges Siebgewebe (mit ca. 7 bis 10 Oeffnungen pro Quadratcentim.) gegossen wird; was von gröberen Theilen das Sieb noch passirt, soll im Absatzgefäss

1) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 324; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 40 p. 373.

noch Zeit gewinnen, sich niederzuschlagen, so dass durch eine seitlich oben angebrachte Oeffnung nur feine Farbtheile in das dritte Gefäss, den aus Dauben oder Pfosten zusammengesetzten Schlammbottich oder Kasten, gelangen können. Hier scheidet sich das Ganze rasch in dickern Schlamm und klares Wasser, welches nur, wenn es etwa stark salzig ist, ganz entfernt wird, sonst aber bei passender Anordnung der ganzen Vorrichtung wieder in den Rührbottich zurückläuft, um von Neuem zum nochmaligen Ausschlämmen des gebliebenen Restes oder auch zu neuem Material benutzt zu werden. Die mechanischen Schlämmereien, wie sie hier im Gang befindlich, ersetzen den schwierigsten Theil dieser Arbeit durch einen Cylinder von ca. 1,5 Meter Höhe und $^3/_4$ bis 1 Meter Durchmesser, in dessen Mitte eine eiserne Welle mit zahnbesetzten Armen sich dreht und bei 25 bis 30 Touren pro Minute die Beschickung aus Wasser und Farbe heftig umrührt. Der dünne Schlamm läuft durch ein seitlich oben angebrachtes Rohr ab, die am Boden sich ansammelnden groben Verunreinigungen müssen durch eine möglichst tief liegende Oeffnung zeitweilig entfernt werden. Die Einrichtungen zum Absetzen des gröbern und feinern Schlammes sind eben so, nur entsprechend vergrössert. Der Vortheil der mechanischen Schlämmerei besteht nicht nur in der Verarbeitung grösserer Mengen, sondern auch in besserer Ausnutzung des Rohmaterials und auch, bei Verwendung von Dampfkraft, in einer Ersparniss von 10 bis 20 Pfge. pro Ctr. geschlämmter Farberde. Die vollständige Trocknung des Farbenschlammes ist nicht ohne Schwierigkeiten, da der Wassergehalt desselben auch nach mehrtägigem, ruhigem Stehen dem Gehalt an Trockensubstanz durchschnittlich gleichkommt, bei sehr thonhaltigen Waaren sogar ein Mehrfaches derselben beträgt. Zur theilweisen Entwässerung „schlecht absetzender“ Farben sind mehrere Dehne'sche Filterpressen aufgestellt; die Klagen über Verschleiss an Presstüchern und unregelmässige Funktion bei wechselnder Schlammdichte schienen aber den meisten Fabrikanten genügend, von Anschaffung einer solchen abzusehen und dasselbe Resultat annähernd durch längeres Absetzen anzustreben, d. h. den Schlamm so dick werden zu lassen, dass er bequem und ohne abzulaufen auf Breter aufgetragen werden kann. Der Versuch, durch Centrifugiren denselben Erfolg erzielen zu wollen, wie durch Pressen, ist, wie zu erwarten, gescheitert, da die Leistung bei gleichen Druckflächen annähernd im Verhältniss zum Druck steht, der ja bei der Filterpresse viel beträchtlicher, durchschnittlich das 3—4fache von dem ist, der im Umkreis der drehenden Centrifuge statthaben kann. Nach genügender Entwässerung, gleichviel auf welche Weise solche bewirkt worden ist, wandert die Farbe zum vollständigen Abtrocknen auf „Auftragbreter“ von ca. 1,2 Meter Länge und $^1/_4$ Meter Breite und mit diesen in die im Freien aufgestellten Trockengerüste. Eine mittlere Farbenfabrik mit einer Produktion von 4—5000 Ctr. geschlämmter Farberde bedarf, um dieses Quantum im Freien trocknen zu können, 60—70 Trockengerüste mit je 100 Stück Auftragbretern. Obwohl die Industrie mit diesen

Einrichtungen nur auf die gute Jahreszeit angewiesen ist, in welcher allerdings 3—4 Tage Sonnenschein mit lebhaftem Luftzug genügen, um den 5—8 Centim. hoch aufgetragenen Schlamm völlig zu trocknen, so ist doch eine von den elementaren Verhältnissen ganz unabhängige ausreichende künstliche Trockenanlage für Erdfarben noch nicht vorhanden. Sind ausnahmsweise die Vorräthe vorzeitig erschöpft und ist die Witterung zu ungünstig, so müssen die für chemische Farben überall vorhandenen Trockenstuben einen Aushelf gewähren. Die lediglich getrockneten, also in regellosen Brocken befindlichen Farben genügen nur noch selten den Ansprüchen der Consumenten; der Wunsch nach feuchtpulverisirter Waare ist ein ganz allgemeiner und da die Waare in diesem Zustande ausserdem ein viel ansprechenderes Aeussere annimmt, bequemere Verpackung und Zusätze hellerer oder dunklerer Sorten gestattet, falls, wie in der Regel, bestimmte Nüancen einzuhalten sind, so begegnen sich hier ausnahmsweise die Interessen der Fabrikanten und Consumenten. Zum Pulverisiren geschlämmter Waare sind sowol Kollergänge, d. h. Mühlen mit 2 senkrecht gestellten, mit ihrem Umfang gegen eine ebene Unterlage wirkenden Steinen, wie auch Mahlmühlen im gewöhnlichen Sinne in Thätigkeit, zum Sortiren oder Sieben dagegen sogenannte Chasseurs. Diese letztere Vorrichtung besteht in einer 1,5 Meter langen, 0,4 Meter weiten, horizontal und fest in einem Holzrahmen gelagerten Blechtrommel, in welcher seitlich ein mit Messinggewebe überzogener Rahmen eingesetzt ist, welcher gleiche Länge wie die Trommel und $^1/_3$ von deren Umfang besitzt. Das durch ein Elevatorwerk gehobene Mahlgut fällt durch eine oben in der Trommel ausgesparte Oeffnung in dieselbe ein, wird durch zwei Flügel erfasst, die auf die centrale, mit 40 Umdrehungen pro Minute rotirende Welle aufgenietet sind, und gegen das Sieb geschleudert. Während das feinere Pulver die Gaze passirt und sich in einem das Ganze umschliessenden Kasten ansammelt, wird das gröbere vermöge der schwach schraubenförmig gewundenen Gestalt der Flügel nach dem der Einfallsöffnung entgegengesetzten Trommelende fortbewegt und nach aussen befördert. Mit Hülfe dieser continuirlich arbeitenden Einrichtung sind bequem täglich 30—40 Ctr. gut trockener Waare von der durchschnittlich gewünschten Feinheit zu erzielen. Einer Anzahl alter Abnehmer zu Gefallen, welche sich von dem Kugelocker und der Kugelumbra der früheren Zeiten schwer trennen können, weil diese Form die Bequemlichkeit bietet, dem kleinen Käufer das gewünschte Quantum ohne Gewicht noch Waage und Verpackung zutheilen zu können, werden alljährlich auch noch einige 100 Ctr. Farben, insbesondere die bezeichneten, in Kugeln von Faustgrösse geformt; dies ist übrigens die einzige Arbeit, welche man ausschliesslich von Kindern ausführen lässt. Ausserdem gelangt noch ein beträchtlicher Theil der Erdfarben in einem Zustand unter den Pinsel des Anstreichers, der nicht mehr als ein natürlicher zu bezeichnen ist, da sowol die färbenden als die begleitenden Verbindungen physikalisch und chemisch verändert sind.

Auf der Eigenthümlichkeit der Eisenoxydhydrate, schon bei dunkler Rothglut ihren Gehalt an Hydratwasser einzubüssen, beruht das Brennen. Aus naheliegenden Gründen überhaupt nur auf Ocker und Umbra anwendbar, ist dieses Verfahren, welches aus jenen eine Anzahl neuer rother und rothbrauner Farben zu erzeugen gestattet, hier mehr als irgendwo ausgebildet, und da die Erzielung eines lebhaften Farbtones aus einem gegebenen Material die Anwendung eines bestimmten Hitzegrades, wie einer gewissen Dauer derselben voraussetzt, so ist ein geschickter Brenner eine nicht entbehrliche Arbeitskraft. Beziehungen zwischen dem Aussehen der natürlichen Farberde und der gebrannten sind nicht zu verkennen, die hellen Ocker geben hellere Braune, die Umbra wesentlich dunklere, auch die in der Tiefe, d. h. dem Farbreichthum, sichtlich auseinander gehenden Naturprodukte zeigen entsprechende Unterschiede, gestatten jedoch keineswegs allgemeinere Schlüsse, weil auch das Gegentheil des Gesagten häufig genug vorkommt. Die Brennöfen sind am besten als Muffelöfen zu bezeichnen; der Herd, auf welchem die 5 bis 8 Centim. hoch aufgegebene Farbe ausgebreitet wird, erhält von unten die erste Hitze der mit Luftüberschuss gehenden Feuerung, durch entsprechende Anordnung der Züge müssen die Heizgase dann auch dessen Oberfläche bestreichen, bevor sie zum Vorwärmen der nächsten Charge ausgenutzt oder direkt zum Schornstein geleitet werden. Durch wiederholtes Umkrücken der erhitzten Farbe, welche man zur Vermeidung des Verstäubens vorzugsweise in Brocken anwendet, wird ihr gleichmässiges Durchglühen erleichtert und an zeitweilig herausgenommenen und erkalteten Proben wird geprüft, ob der Brand gar ist, d. h. die gewünschte Farbe besitzt. Die Brenndauer beträgt bei der lockergefügten Umbra selten mehr als 2 Stunden, bei dichterem Ocker durchschnittlich 3, bei Vitriolocker bis 6 Stunden unter kräftiger Hitze. Stark thonhaltige Farberden erhärten zuweilen so stark, dass sie beim Anschlagen klingen und nicht mehr durch einfaches Mahlen und Sieben, sondern nur durch Nassmahlen und Schlämmen als zartes Pulver zu erhalten sind, doch sucht man derartige complicirte Arbeiten aus guten Gründen zu umgehen. —

Eisenpräparate.

Leech und Neal [1]) (in Derby) liessen sich ein Verfahren und einen Apparat zum Calciniren von Eisensulfat zur Herstellung von Pigmenten (und Nutzbarmachung der in solchen Verbindungen enthaltenen schwefligen Säure) patentiren (E. P. Nr. 1281 vom 1. April 1878). Es wird hierzu ein, einem gewöhnlichen Ziegelofen ähnlicher Ofen verwendet, der von aussen, je nach seinem Durchmesser, durch mehr oder weniger Feuerungen geheizt wird. Der Ofen wird mit flachen Pfannen aus feuerfestem Thon gefüllt, welche das

1) Leech und Neal, Chem. Zeit. 1879 Nr. 14 p. 166.

Eisensulfat enthalten. Auf dem Dache des Ofens befindet sich eine kleine Kammer, mit welcher zwei eiserne, mit Drosselklappen versehene Röhren verbunden sind, von denen die eine in den Schornstein, die andere hingegen in eine mit Blei ausgekleidete Kammer führt. Diese Kammer ist auch durch ein eisernes Rohr mit einem aus feuerfesten Ziegeln hergestellten Raum verbunden, der etwa 3 Fuss hoch mit Eisendrehspänen oder sonstigem Eisenabfall angefüllt ist, mit dem Schornstein durch ein Rohr in Verbindung steht und oben ein Wasserreservoir mit doppeltem, durchbrochenem Boden trägt. Das Arbeitsverfahren ist folgendes: Nachdem der Ofen gefüllt und die Feuerung in Thätigkeit gesetzt ist, wird die Klappe der nach dem Schornstein führenden Röhre geöffnet, während diejenige der nach der Bleikammer führenden Röhre geschlossen wird. Die Hitze wird dann allmälig gesteigert, bis die in den Materialien enthaltene Schwefelsäure zersetzt wird. In diesem Stadium des Processes wird die Klappe der nach der Bleikammer führenden Röhre geöffnet, während die nach dem Schornstein führende verschlossen wird. Die schweflige Säure und die sonstigen Dämpfe treten in die, einige Zoll hoch mit Wasser gefüllte Bleikammer; die Schwefelsäureanhydriddämpfe werden von diesem Wasser absorbirt, während die schweflige Säure durch ein Rohr unten in den mit Eisenabfall theilweise gefüllten Raum tritt, durch den von oben aus dem Reservoir Wasser herabsickert. Die schweflige Säure verbindet sich hier unter der Einwirkung des Wassers mit dem Eisen zu Eisensulfit, welches sich am Boden des Raumes in einem Gefässe ansammelt, während die andern Dämpfe in den Schornstein entweichen. Ist die Zersetzung des Materials beendet, jedoch zur Calcinirung noch weitere Einwirkung von Hitze nöthig, so wird das nach der Bleikammer führende Ventil geschlossen und das nach dem Schornstein führende wieder geöffnet. Die in der Bleikammer enthaltene Flüssigkeit kann entweder in gewöhnlicher Weise concentrirt, oder durch Hinzufügen von Eisenabfall und Verdampfung in Eisensulfat übergeführt werden, welches dann wieder calcinirt wird. —

Barium- und Strontiumpräparate.

Der reine amorphe schwefelsaure Baryt *(Blanc fixe)* ist bekanntlich nur als Wasserfarbe, aber nicht als Oelfarbe verwendbar; durch Fällen eines Barytsalzes durch freie Schwefelsäure oder durch ein schwefelsaures Salz gewonnen, bildet er, mit Leinöl vermengt, eine klumpende, glasige Masse. Wird er durch Fällen mit einem Sulfat erhalten, so zeigt er dieses störende Verhalten allerdings in weniger hohem Grade, als wenn er durch Fällen mit freier Schwefelsäure erhalten wird. Man kann ihm aber diese üble Eigenschaft nach C. A. F. Meissner[1]) (in Schöningen) (D. R. P.) ganz nehmen und ihn

1) C. A. F. Meissner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2159; Dingl. Journ. 231 p. 382; 232 p. 488; 233 p. 431; Deutsche Industrie-



also zur Verwendung als Oelfarbe befähigen, wenn man das durch Fällen eines Bariumsalzes mit einem schwefelsauren Salze erhaltene *Blanc fixe* vollkommen trocknet, in einer gleichmässig durchglühten niedrigen Muffel schnell zur hellen Rothglut erhitzt und die glühende Masse in kaltem Wasser abschreckt. Durch diesen raschen Temperaturwechsel erleidet der schwefelsaure Baryt eine molekulare Umänderung, wodurch er die Eigenschaft, mit Leinöl eine klumpende Masse zu bilden, verliert. Der beim Abschrecken erhaltene Schlamm wird gemahlen, getrocknet und gepulvert. Er bildet alsdann einen indifferenten deckenden Farbegrundkörper, welcher mit jeder andern Farbe gemengt oder nüancirt als Ersatz des Bleiweiss verwendet werden kann. Die Zusätze und Nüancirungen setzt man dem Abschreckwasser zu. Derartiges *Blanc fixe* wird von der Lithopon- und Permanentweissfabrik in Schöningen geliefert. — Fr. Scheiding[1]) (in Münden) wendet folgendes Verfahren zur Bereitung von *schwefelfreiem* Blanc Fixe an (D. R. P. Nr. 6722 vom 12. Januar 1879). Der Niederschlag von Bariumsulfat, der durch Eintragen von Schwefelbariumlösung in eine durch Zusatz von etwas Schwefelnatrium gereinigte Natriumsulfatlösung entsteht, wird nach dem Auswaschen des Schwefelnatriums mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorgas behandelt. Dadurch wird der freie ausgeschiedene Schwefel, den das *Blanc fixe* hartnäckig zurückhält, sicher entfernt. — Ueber die wirthschaftlichen Verhältnisse der Fabrikation der Barytfarben (Lithopon und *Blanc fixe*) bringt die *Chemische Industrie*[2]) interessante Aufschlüsse. —

H. Grüneberg[3]) erhielt auf die Fabrikation von Strontiumcarbonat ein Patent (D. R. P. Nr. 1995 vom 1. Jan. 1878). Das Verfahren, Strontiumcarbonat aus Coelestin oder künstlich gewonnenem schwefelsaurem Strontium darzustellen, beruht auf der Zerlegung des schwefelsauren Strontiums mittelst Magnesiumcarbonats. Das fein gepulverte Mineral oder der künstlich gewonnene Niederschlag von schwefelsaurem Strontium wird mit der äquivalenten Menge gepulvertem Magnesits oder künstlich gewonnenen kohlensauren Magnesiums nass gemengt und das Gemenge erwärmt; die Umsetzung in Strontiumcarbonat und Magnesiumsulfat geht glatt vor sich; der Niederschlag des ersteren wird von der Lauge getrennt und ausgewaschen. Anstatt kohlensauren Magnesiums kann auch Magnesia verwandt werden, in welchem Falle man in das Gemenge Kohlensäure einleiten muss, bis die Zerlegung vollendet ist[4]). (Auch nach der Methode von Schaffner und Helbig wird man aus Chlorstrontium Strontiumcarbonat darstellen

---

zeit. 1879 p. 108; Chem. Industrie 1878 Nr. 12 p. 412; 1879 Nr. 5 p. 164; 7 p. 240.

1) Fr. Scheiding, Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 288; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1494; Chem. Zeit. 1879 Nr. 33 p. 463.

2) Chem. Industrie 1879 Nr. 4 p. 127.

3) H. Grüneberg, Dingl. Journ. 230 p. 451; Monit. scientif. 1879 Nr. 454 p. 418; Chem. Zeit. 1879 Nr. 8 p. 87; Chem. Centralbl. 1878 p. 800.

4) Jahresbericht 1878 p. 420.

können. Die Red.) — O. Gluge[1]) (in Saarbrücken) macht auf die technische Verwendbarkeit des beim Ammoniaksodaprocess in so grosser Menge abfallenden Chlorcalciums aufmerksam[2]). —

Bleipräparate.

John Cowdery Martin[3]) (in Richmond) nahm ein Patent auf die Fabrikation von Bleiweiss und dazu angewendete Apparate (D. R. P. Nr. 3550 vom 11. Oktober 1878)[4]). Um dem durch Fällung dargestellten Bleiweiss die guten Eigenschaften des auf trocknem Wege erhaltenen zu geben, mischt der Patentinhaber demselben Bleisuboxyd zu. Dieses bildet sich durch Oxydation von fein granulirtem Blei in rotirenden, mit kleinen Löchern versehenen Kästen; durch letztere dringt die Luft und fliesst das Bleisuboxyd mit dem durch die hohle Axe des Kastens geleiteten Wasserstrahl ab. Von dem grauen Suboxyd wird 1 Proc. dem Bleiweiss zugemischt. Dasselbe geht durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft allmälig in Carbonat über und bewirkt, dass das Bleiweiss wie das auf trocknem Wege erhaltene ein verhältnissmässig geringes Quantum Oel zur Farbverreibung bedarf. Einen gleichen Erfolg erzielt der Erfinder durch Erhitzen von präcipitirtem Bleiweiss in Retorten bei beschränktem Luftzutritt. —

W. Fischer[5]) stellte das Bleitetrachlorid, dessen Existenz aus theoretischen Gründen zu vermuthen war, dadurch her, dass er Bleidioxyd in mässig starker Salzsäure löst, wodurch eine gelbe stark nach Chlor riechende Flüssigkeit resultirt. Fügt man zu dieser ein Alkali, so fällt das braune Hydrat des Bleisuperoxyds aus. War ein Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure vermieden worden, so bewirkt auch der Zusatz von Wasser die Abscheidung dieses Körpers, woraus der Verf. den Schluss zieht, dass in der Lösung thatsächlich das gesuchte Tetrachlorid enthalten gewesen sei. Wendet man an Stelle des Dioxydes Mennige an, so erhält man mit Salzsäure ebenfalls eine gelbe Lösung, die übrigens auch durch Einwirkung von Chlor auf in Salzsäure suspendirtes Chlorblei entsteht. Ist an Stelle von Salzsäure nur Wasser angewandt worden, so scheidet sich mit der Bildung der gelben Lösung zugleich auch Dioxyd ab. Der Verf. schliesst aus

1) O. Gluge, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1006 p. 97.

2) Gaskell, Deacon & Co. bemerken hierzu, dass das Chlorcalcium auch noch bei andern Processen, so bei der Bereitung von Natriumbicarbonat und bei dem Weldonprocess massenhaft auftrete (a. a. O. Nr. 1008 p. 122). Gluge hebt hervor (a. a. O. Nr. 1012 p. 170) und zwar mit Recht, dass dies Alles längst bekannt sei.

3) John Cowdery Martin, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 207 und 1734; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 47; 9 p. 319; Chem. Zeit. 1879 Nr. 12 p. 137; 32 p. 448.

4) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 521.

5) W. Fischer, Chemic. News 1879 XXXIX p. 161; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 207.

diesen Thatsachen, dass das Bleitetrachlorid in Wasser allein unbeständig ist, in Gegenwart von andern Chloriden dagegen als Doppelsalz zu bestehen vermag. Er empfiehlt ferner mit Chlor oder Brom bei Gegenwart von Natriumacetat, Blei als Peroxyd, und zwar quantitativ auszuscheiden, in den Fällen, wo die Anwendung von Schwefelsäure nicht zulässig erscheint. Angestellte Controlversuche zeugen für die Genauigkeit der Methode. —

Chrompräparate.

Chromoxyd empfahl P. Audouin[1]) als höchst feuerfestes Material. Es widerstehe vollständig den höchsten bekannten Temperaturen, werde durch geschmolzene Eisenoxyde, sowie durch Kieselsäure nicht angegriffen und schwinde nicht, wie die thonerdehaltigen Substanzen. Wenn sein Preis jetzt auch verhältnissmässig hoch sei, so seien die Chromerzlager doch so reich, dass der Preis rasch sinken müsse, wenn sich eine neue Verwendung für das Chromoxyd finde. C. Bischof[2]) bemerkt hierzu Folgendes. Das Chromoxyd ist als solches in der That höchst schwer schmelzbar. Eine Probe des dunkelgrünen Chromoxyds auf einer Thonscheibe mit feuerfestem Thon aufgeklebt und bis zur Platinschmelzhitze erhitzt, hält sich vollkommen ohne alle Zeichen von Schmelzung. Es brennt sich darin zu einer matten, schwarzgrauen Masse mit etwas dunklerm Bruche. Letzterer ist dicht, aber noch einsaugend. Die Probe zeigt keine oder eine nur unmerkliche Schwindung und ist mit der berührten Thonmasse in keine Schmelzverbindung getreten. Bei allen diesen pyrometrisch bestechlichen Eigenschaften steht, wie bereits von Audouin angedeutet worden, zur Zeit der Preis des Chromoxyds, welcher $6^1/_2$—$7^1/_2$ Mark für 1 Kilogrm. beträgt, jedweder Verwendung im Grossen entgegen, wozu aber überdies noch einige nicht geringe Bedenken kommen. Das Chrom, welches hinsichtlich seiner Oxydationsreihe unmittelbar neben Eisen und Mangan sich stellt, bildet auch eben so viele Oxydationsstufen, als diese Metalle. Es giebt ein Chromoxydul, ein Chromoxyd, welches mit dem Eisenoxyd isomorph ist, ein Chromoxyduloxyd und eine Chromsäure, wozu vielleicht noch ein Chromsuperoxyd und eine Ueberchromsäure hinzu zu rechnen sind. Die verschiedenen Oxydationsstufen sind es aber nun, welche das Eisen, wiewol das Eisenoxyd an sich recht schwer schmelzbar, auch zu Verbindungen wenig geneigt ist, so völlig ungeeignet als pyrometrische Substanz, ja geradezu gefährlich erscheinen lassen, wenn dasselbe in grösserer Menge z. B. einem Thone beigemengt ist. Je nachdem ein solcher eisenhaltiger Thon oxydirenden oder reducirenden Einflüssen, oder gar einem Wechsel derselben ausgesetzt wird, finden ausser den chemischen

1) P. Audouin, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 259.

2) C. Bischof, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 407; Sprechsaal 1879 Nr. 40 p. 353; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 36 p. 336; 38 p. 354.

fortwährend Volumenänderungen statt, die, abgesehen von damit verbundener Einbusse an mechanischer Festigkeit, der Masse nichts weniger als eine Beständigkeit im Feuer bewahren, sondern ein Aufreiben in sich selbst herbeiführen. Ein ähnlicher unablässig wechselnder Zustand ist von dem an sich bereits variablen Chromoxyd ganz gewiss je nach den einwirkenden Brenngasen anzunehmen, welcher gleiche pyrometrische Hinfälligkeit nothwendig mit sich bringen muss. Endlich kann das Chromoxyd, welches überhaupt eine grosse Neigung besitzt, Verbindungen einzugehen, und welches bekanntlich Glasflüsse intensiv und zwar ausgezeichnet smaragdgrün färbt, sobald es mit Schlackenfluss in Berührung kommt, keinen Widerstand leisten und wird weit eher aufgezehrt werden, als dies etwa bei der Thonerde und bei saurer Schlacke, auch bei der Kieselsäure der Fall ist. — Zur Darstellung von Chromoxyd aus Chromeisenstein empfiehlt E. F. Smith[1]) das Aufschliessen des fein gepulverten Minerals mit concentrirter Bromlösung. —

Ed. Donath[2]) veröffentlichte eine Arbeit über die Erkennung der Chromate und der freien Chromsäure. Eine Lösung von Kaliummonochromat mit einer neutralen (säurefreien) Mangansulfatlösung versetzt, ändert ihre Farbe von Gelb in's Gelbrothe und beim Erhitzen entsteht ein schwerer krystallinischer, schwarzbrauner Niederschlag, welcher nach C. Freese die Zusammensetzung $Mn_2CrO_5 + H_2O$ hat. Beim Kochen von Kaliumdichromatlösung mit Mangansulfat entsteht dieser Niederschlag nicht. Um daher in einer Lösung neben Dichromat auch Monochromat nachzuweisen, bringt man einige Cubikcentimeter (eventuell nach vorheriger Concentration durch Eindampfen) dieser Lösung zum Kochen und setzt nun einen Tropfen einer mässig verdünnten Mangansulfatlösung zu, wobei, wenn neutrales Chromat vorhanden, sofort der erwähnte Niederschlag entsteht. Ein Vorhandensein von Dichromat in einer vorwiegend Monochromat enthaltenden Lösung giebt sich zwar schon bei nicht ganz unbeträchtlichen Mengen des ersteren durch die rothgelbe Färbung der Lösung gegenüber der rein sattgelben des Monochromates zu erkennen, um es aber sicher nachzuweisen, bringt man einige Cubikcentimeter einer nicht sehr concentrirten Natriumthiosulfatlösung zum Kochen und setzt nun das gleiche Volumen der zu prüfenden, vorher ebenfalls erhitzten Lösung zu. Bei Vorhandensein von Dichromat entsteht nun sofort oder beim weiteren Kochen ein Niederschlag oder zum mindesten deutliche Trübung, herrührend von gebildetem braunen Chromsuperoxyd, das nach E. Hintz (1873) der Zusammensetzung $Cr_4O_9H_2$ entspricht. Vollkommen sicher lässt sich auch das Vorhandensein freier Chromsäure in einer vorwiegend Dichromat enthaltenden Lösung nachweisen. Versetzt man nämlich eine Lösung von Kaliumdichromat mit Jodkalium,

1) F. Smith, Iron 1878 XI p. 333; Dingl. Journ. 231 p. 92.
2) Ed. Donath, Zeitschrift für analyt. Chemie 1879 p. 78; Chem. Centralbl. 1879 p. 182.

so wird kein Jod ausgeschieden, was man dadurch erkennt, dass zugesetzter Schwefelkohlenstoff nach dem Schütteln der Mischung keine Färbung annimmt. Auch Kaliumtrichromat scheint selbst keine Jodausscheidung zu bewirken, denn concentrirte Lösungen desselben, mit Jodkalium versetzt und mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, bewirkten stets nur sehr schwache Färbung des letzteren. (Diese dürfte durch einen nach der Art der Darstellung des Präparates sehr wahrscheinlichen Gehalt an freier Chromsäure verursacht sein.) Durch freie Chromsäure aber findet sofort Jodausscheidung statt; die geringsten Mengen derselben, als solche den Dichromatlösungen zugesetzt, bewirkten mit Jodkaliumlösung und Schwefelkohlenstoff zusammengebracht, stets starke purpurviolette Färbung des letzteren. —

Th. Douglas[1]) stellte einen grünen Farbstoff aus Bariumchromat dar. Wird gelbes Bariumchromat mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so färbt es sich unter starker Erhitzung durch Abscheidung von Chromsäure roth. Reibt man diese Masse im Mörser und erhitzt sie dann zu heller Rothglut, so wird die Chromsäure in Sesquioxyd umgewandelt, und die Farbe geht in ein Grün von grosser Deckkraft über. Zur vollständigen Zersetzung sind 38,7 Proc. H_2SO_4 nöthig; es ist indess besser, die Zersetzung nur unvollständig zu bewirken, weil sonst die Farbe durch zuviel Sulfat zu leicht wird; auch scheint noch unzersetztes Chromat zur Verbesserung des Farbentones beizutragen. Der Verf. schlägt deshalb nur 20 Proc. H_2SO_4 vor. Zur Vermeidung der allzugrossen Erhitzung ist es auch zu empfehlen, das Chromat feucht anzuwenden. — L. Bourgeois[2]) machte Mittheilungen über die Darstellung von krystallisirtem chromsaurem Barium. Des Verf.'s Absicht ging dahin, auf trocknem Wege durch Doppelzersetzung einige unlösliche krystallisirte Chromate darzustellen. Die allgemeine Methode, welche er anwandte, bestand darin, ein alkalisches Chromat mit dem betreffenden Metallchloride, dessen Metall man in Verbindung mit Chromsäure bringen will, zu erhitzen. Mehrere Chemiker haben auf diese Weise schon verschiedene Mineralspecies künstlich dargestellt: Besonders gelang Manross die Darstellung von Schwerspath, Cölestin, Anhydrit, Anglesit, Apatit, Pyromorphit, Scheelit, Wulfenit etc. Diesen Thatsachen fügt der Verf. einige neue hinzu. Wenn man bei lebhafter Rothglühhitze 2 Aeq. Chlorbarium mit 1 Aeq. chromsaurem Kalium und 1 Aeq. chromsaurem Natrium (deren Gesammtgewicht etwa 500 Grm. beträgt) $^1/_2$ Stunde lang erhitzt und die Masse dann langsam abkühlen lässt, so findet man im Innern der erstarrten Schmelze pistaziengrüne Krystalle von

1) Th. Douglas, Chemic. News 1879 XL Nr. 1028 p. 59; Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 319; Chem. Zeit. 1879 Nr. 36 p. 515; Chem. Centralbl. 1878 p. 618.

2) L. Bourgeois, Compt. rend. LXXXVII p. 382; Dingl. Journ. 233 p. 87; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 882; Archiv der Pharm. 1879 IX Nr. 6 p. 561; Chem. Centralbl. 1879 p. 274.

lebhaftem Glanze. Durch Erschöpfen der Masse mit siedendem Wasser, welches die Chloride auflöst, erhält man die Krystalle rein. Ihre Dichte beträgt 4,60. Sie lösen sich leicht in verdünnter Salz- oder Salpetersäure, oder geben damit eine orangegelbe Flüssigkeit; von concentrirter Schwefelsäure werden sie unter Bildung von Bariumsulfat und Chromsäure zersetzt. Auch Kali wirkt zersetzend ein, wenn auch langsamer. Die Formel des Bariumchromates ist $BaCrO_4$. In gepulvertem Zustande erscheint das Salz blass grünlichgelb. Eine krystallographische Untersuchung ergab, dass die Krystalle dem rhombischen Systeme angehören. — Zu der von F. Filsinger[1]) mitgetheilten Methode der Wiedernutzbarmachung des bei der Alizarinfabrikation, sowie bei der Darstellung des Anilingrüns und -violetts erhaltenen Chromalauns bemerkt Upmann[2]), dass dieses Verfahren bereits 1873 im Grossen ausgeführt wurde, allein solche Resultate, wie sie Filsinger angiebt, wurden auch nicht im Entferntesten erhalten. Zudem ist Magnesit gar nicht so billig; der weite Transport aus Schlesien vertheuert das Material zu sehr, und wird dasselbe dadurch, dass es nur in fein zerriebenem Zustande angewendet werden kann, noch theurer. Nach Upmann's Erachten erhält man das Chromoxydhydrat am besten, wenn man den Chromalaun durch eine Chlorcalciumlösung ausfällt, abfiltrirt und die salzsaure Lösung mit Kalkhydrat versetzt, bis alles Chromoxydhydrat ausgefällt ist, bei welchem Verfahren man wieder Chlorcalcium erhält. Referent des betreffenden Artikels, Rich. Meyer, kann über die *Regeneration des Chromates*, wie er sie kürzlich in einer der ersten deutschen Alizarinfabriken beobachten konnte, noch mittheilen, dass daselbst das Glühen mit Kalk in einem ganz nach dem Muster der rotirenden Sodaöfen construirten, aber in kleinerem Maasstabe ausgeführten Ofen vorgenommen wurde. F. Filsinger[3]) suchte die gemachten Einwürfe zu entkräften, indem er sagt: „Bei Befolgung der Fällungsmethode mit Chlorcalcium hat man zwei Niederschläge abzuscheiden und von der anhaftenden Lauge wenigstens annähernd zu trennen, einmal den Gyps, und dann das Chromoxydhydrat, während unter Anwendung von gemahlenem Magnesit nur eine Fällung und Waschung zu machen ist. Aus diesem Grunde ist ein etwas grösserer Kostenaufwand für das Material schon zulässig; dass dasselbe in manchen Gegenden durch den Transport zu theuer wird und damit das Verfahren unmöglich macht, will ich durchaus nicht in Abrede stellen. Eine mir bekannte Fabrik arbeitet aber schon seit längerer Zeit mit Magnesit, und würde dies sicherlich nicht thun, wenn sie dabei Schaden hätte.“ —

---

1) Jahresbericht 1878 p. 523.

2) Upmann, Zeitschrift für das chem. Grossgewerbe III p. 634 (Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 55).

3) F. Filsinger, Chem. Zeit. 1879 p. 437; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 210.

M. Dupuy[1]) machte interessante Beobachtungen über Reduktionswirkungen des Chromchlorürs. Zur Darstellung und Verwendung dieses Reagenzes bedient sich der Verf. eines mit doppelt durchbohrtem Kork versehenen Glaskolbens, der mit concentrirter Chromchloridlösung und metallischem Zink gefüllt ist. Der entwickelte Wasserstoff reducirt bei schwachem Erwärmen der Flüssigkeit das grüne Chlorid sehr bald bis zu farblosem Chlorür, während das überschüssig entwickelte Gas durch ein in den Kork eingefügtes rechtwinklich gebogenes Glasrohr und Kautschukschlauch durch die Wasserschicht eines nebenstehenden Glases entweicht. Ein zweites, bis auf den Boden des Kolbens reichendes Glasrohr, welches mit Kautschukschlauch und Quetschhahn versehen ist, gestattet, dem Kolben beliebige Quantitäten Flüssigkeit zu entnehmen, ohne Luft zutreten lassen zu müssen. Diese Flüssigkeit, welche übrigens noch Chlorzink enthält, scheidet in eine Kupferchlorürlösung eingetragen, sofort metallisches Kupfer aus, thut dies dagegen nicht in einer Kupfersulfatlösung. Bezüglich der Wirkung des Chromchlorürs auf Alizarin etc. siehe unter *Farbstoffe.* —

Zinkpräparate.

Wilhelm Strecker[2]) giebt in seiner vorzüglichen Schrift „Das Zinkhüttenwesen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika" (vgl. Seite 248) eine ausführliche Bearbeitung der Darstellung von Zinkweiss nach der Methode von Wetherill[3]). Leotarde de Bouyon, Pousson und Schiskar[4]) erhielten ein Brevet (B. F. v. 20. Dec. 1876) auf die Fabrikation von Zinkweiss direkt aus den Erzen (Blende, Zinkspath, Kieselzinkerz), welcher darauf hinausläuft, dass man die calcinirten oder resp. gerösteten Erze im gepulverten Zustande mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure digerirt und die Lösung mit einer siedenden Lösung von Soda fällt, und den Niederschlag auswäscht und trocknet. (Hierzu ist zu bemerken a) dass das ganze Verfahren uralt ist; b) kein Zinkweiss, sondern Zinkcarbonat giebt; c) und alles Eisen der Lösung enthält. d. Red.) Parnell[5]) (in Swansea) nahm ein Patent (E. P. Nr. 3237 vom 16. Aug. 1878) auf die Herstellung von Zinkoxyd. Als Material verwendet der Patentinhaber Zinksulfat, welches er durch gelindes Erhitzen mit kohlenstoffhaltigen Agentien in Zinkoxyd überführt. Wenn das Zinkoxyd in rein weissem Zustande, wie als Farbe, verlangt wird, so muss das Zink-

1) M. Dupuy, Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1878 p. 938; Chem. Industrie 1879 Nr. 1 p. 8.

2) Wilhelm Strecker, Das Zinkhüttenwesen in den Vereinigten Staaten, Wien 1879 p. 51.

3) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 419.

4) Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 1 p. 44.

5) Parnell, Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 319; Chem. Zeit. 1879 Nr. 35 p. 492.

sulfat vorher sorgfältig von färbenden Verunreinigungen, wie Eisen-, Mangan- und Kupferoxyd, befreit werden. Von diesem so gereinigten Sulfat mischt man 12 Th. trockenes, wirksames, oder 22 Th. krystallisirtes Sulfat mit 1 Th. gepulverter Holzkohle und erhitzt die Mischung unter Luftabschluss zur dunklen Rothglut, wodurch schweflige Säure nebst Kohlensäure und Kohlenoxyd frei wird und das Zink als Oxyd zurückbleibt. Durch Auswaschen entfernt man etwa unzersetzt gebliebenes Zinksulfat. Ist Reinheit und Weisse des Zinkoxyds nicht erforderlich, so verwendet man die rohe Lösung von Zinksulfat, die man durch Auslaugen calcinirter Zinkerze erhält, mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure und verwendet statt der Holzkohle Kohlenklein im Verhältniss von 1 Th. Kohlenklein auf 10 Th. trockenes oder 18 Th. krystallisirtes Sulfat. Diese Mischung erhitzt man in einem geschlossenen Muffelofen oder in irdenen Retorten. Statt fester Kohlen kann man kohlenstoffreiche Gase, wie Kohlenoxyd, verwenden. —

C. A. F. Meissner[1]) (in Schöningen) beschreibt ein Verfahren, um künstliches Schwefelzink im *Kohlensäurestrom* zu calciniren (D. R. P. Nr. 6151 v. 13. Juni 1878). Infolge des Ausschlusses der Luft durch Kohlensäure beim Calciniren wird die Bildung von Zinksulfat vermieden. C. F. Claus[2]) (in Wiesbaden) nahm ein Patent auf ein Verfahren zur Bereitung einer aus Schwefelzink und Bariumsulfat bestehenden Farbe unter gleichzeitiger Gewinnung von Alkalien (D. R. P. Nr. 6733 v. 20. Febr. 1879). Der Patentinhaber stellt eine alkalische Zinklösung her und fällt diese mit Lösungen von den Sulfiden der Alkalien oder des Bariums. Um eine Farbe herzustellen, die aus 1 Mol. Schwefelzink und 1 Mol. Bariumsulfat besteht, wird der alkalischen Zinklösung so viel Kalium- oder Natriumsulfat hinzugesetzt, dass die Schwefelsäure dieses Salzes zur Bildung von Bariumsulfat ausreicht. Alsdann wird mit Schwefelbarium gefällt. Auf diese Weise kann jedes beliebige Mischungsverhältniss mit mehr als 1 Mol. Bariumsulfat hergestellt werden. Sollen 2 Mol. Schwefelzink neben 1 Mol. Bariumsulfat in der Farbe enthalten sein, so fällt man zweckmässig nicht ausschliesslich mit Schwefelbarium, sondern 1 Mol. mit Schwefelkalium. Die in dem Filtrat enthaltenen Alkalien, bezw. Barythydrat, wenn mehr Schwefelbarium zur Fällung von Schwefelzink benutzt wurde, als Aequivalente von Kaliumsulfat vorhanden waren, werden wieder gewonnen. Der Niederschlag wird in bekannter Weise getrocknet, geglüht, abgeschreckt und gemahlen. — Ein Gemisch von Blanc fixe und Zinkweiss (zu Oelfarben verwendbar) stellt C. A. F. Meissner[3]) (in Schöningen) nach einem Zusatzpatente

1) C. A. F. Meissner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1493.

2) C. F. Claus, Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 288; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1493; Chem. Zeit. 1879 Nr. 38 p. 468.

3) C. A. F. Meissner, Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 240; Dingl. Journ. 233 p. 431.

(D. R. P. Nr. 5926 v. 8. März 1878) dar, indem er Sodalösung mit Zinkweiss fällt, und dann die Schwefelsäure des entstandenen Natriumsulfates mit Chlorbarium fällt. Der aus Bariumsulfat und Zinkcarbonat bestehende Niederschlag wird nach dem Auswaschen geglüht und dann in Wasser abgeschreckt.

Zur Reinigung von käuflichem Chlorzink und Zinksulfat erhielt Lyte[1]) (in Savile Row) ein Patent (E. P. Nr. 3008 v. 29. Juli 1878). Sowol das Chlorid, als das Sulfat des Zinks, wie sie durch verschiedene Processe, zum Theil als Nebenprodukte gewonnen werden, enthalten häufig Eisen, Blei, Mangan, Kobalt, Nickel und Kupfer, einzeln oder mehrere von diesen, und ist die Gegenwart dieser Metalle für manche Zwecke schädlich. Der Patentträger entfernt diese Verunreinigungen durch Hinzufügen eines unterchlorigsauren Salzes von Alkalien oder Erden oder auch von unterchlorigsaurem Zink zu der Lösung von Zinkchlorid oder -Sulfat. Diese letztere Lösung muss vollständig neutral reagiren, und der Zusatz von Kalk, Alkali, alkalischen Erden oder Zinkoxyd sowie Erhitzen der Lösung beschleunigt die Reaktion.

Kupferpräparate.

Max Rosenfeld[2]) veröffentlicht Beiträge zur Kenntniss des Kupferchlorürs. Feuchtes Kupferchlorür kann bei Licht- und Luftzutritt getrocknet werden, ohne seine rein weisse Farbe zu verlieren, wenn es mit Eisessig gut gewaschen wird. Missfarbiges unreines Kupferchlorür kann durch Waschen mit Essigsäure oder dadurch wieder farblos gemacht werden, dass man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, abfiltrirt, mit Essigsäure auf dem Saugfilter wäscht und sodann trocknet. Nach diesen Methoden behandeltes Kupferchlorür ändert selbst bei tagelangem Liegen an der Luft seine Farbe nicht. Kupferchlorür zeigt sich sowol unter reducirender Flüssigkeit (wässeriger schwefliger Säure), als auch unter oxydirender (verdünnter Salpetersäure) lichtempfindlich; in Eisessig suspendirt ändert dasselbe im direkten Sonnenlichte seine Farbe nicht. Eine concentrirte Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak löst Cellulose. Ein mit dem Chlorür innig gemengtes Kaliumchlorat giebt beim Erhitzen sehr leicht und rasch seinen Sauerstoff ab. Kaliumdichromat erzeugt in einer Lösung von Kupferchlorür in Natriumthiosulfatlösung einen braunen Niederschlag von der Zusammensetzung $CuCr_4O_9.Cr_2O_3 + 12\,H_2O$, eine Verbindung von Chromsuperoxyd mit Chromoxyd, in welcher der Wasserstoff des ersteren durch Kupfer ersetzt ist. Wird eine Lösung von Kupferchlorür in Chlorkalium oder Chlornatrium mit Kaliummono-

---

1) Lyte, Chem. Zeit. 1879 Nr. 34 p. 480.

2) Max Rosenfeld, Wien. Akad. Berichte 1879 p. 94; Chem. Centralbl. 1879 p. 372.

chromatlösung versetzt, so bildet sich sofort ein schwarzer Niederschlag, der aber nach kurzer Zeit eine gelbgrüne Farbe annimmt; seine Formel ist: $CrO_3 . Cr_2O_3 . 6 CuO + 9 H_2O$.

Quecksilberpräparate.

H. Köhler[1]) theilt über das Quecksilberjodid mit, dass dasselbe nicht, wie vielfach angegeben, bei 238°, sondern bei 253—254° schmilzt und zwar zu einer blutrothen (nicht bernsteingelben) Flüssigkeit. Das beste Lösungsmittel zum Zwecke der Krystallisation des Quecksilberjodids, ist concentrirte, kochende Salzsäure, welche eine reichliche Menge des Jodids mit gelbgrüner Farbe auflöst. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich das Quecksilberjodid beim langsamen Erkalten in prächtig rothen Krystallen von seltener Grösse und von lebhaftestem Diamantglanz mit grünlichem Reflex aus.

1) H. Köhler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 608; Archiv der Pharm. IX Nr. 6 p. 558; Dingl. Journ. 232 p. 486; Chem. Zeit. 1879 Nr. 21 p. 268.

β) *Organische Präparate.*

Alkoholpräparate.

Die Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol wurde von R. Schmitt und Goldberg[1]) (in Dresden) studirt. Bei Einwirkung von Chlorkalk auf absoluten Alkohol tritt nach 7 bis 10 Minuten energische Selbsterwärmung ein und es destillirt dabei neben unzersetztem Alkohol ein grünlich gelbes Oel über, das sich unter dem Einflusse des Lichtes und der Wärme unter Abgabe von Salzsäure und Unterchlorigsäuredämpfen explosionsartig zersetzt. Die Verff. sind geneigt, dasselbe für den Unterchlorigsäureäthyläther zu halten. Das Rohdestillat bestand nach der Explosion zu $^4/_5$ aus Alkohol und Aldehyd, zu $^1/_5$ aus einem mit Wasser nicht mischbaren von 65—200° siedendem Oel, aus dem durch Fraktionirung als Hauptbestandtheil zwischen 154—155° constant siedendes Monochloracetal erhalten wurde. Ein geringer bei 185—190° siedender Antheil gab bei der Analyse für Dichloracetal stimmende Zahlen. Eine bei 77—78° constant siedende Fraktion sehen die Verff. als Chlormethyläthyläther an. Die unter 77° siedenden Antheile hatten höheren Chlorgehalt, der mit abnehmendem Siedepunkt noch stieg. Die bei 60—65° siedende Fraktion zeigte bei der Analyse mit der Formel des Chloroform stimmende Zahlen. Monochloracetal gab mit Chlorkalk behandelt anscheinend ebenfalls eine gewisse Menge der als Chlormethyläthyläther und Dichloracetal angesehenen Körper. Die Verff. hoffen bei weiterem Studium dieser Reaktionen den für den Chloroformprocess so charakteristischen Uebergang von der Aethyl- zur Methylreihe schrittweise verfolgen und die Rolle des Wasserzusatzes beim Chloroformprocess aufklären zu können.

Ch. Bardy und L. Bordet[2]) machen Mittheilung über die Darstellung des Ameisensäuremethyläthers und des

1) R. Schmitt und Goldberg, Journ. f. prakt. Chemie 1879 Bd. 19 p. 393; Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 317.

2) Ch. Bardy und L. Bordet, Compt. rend. LXXXVIII p. 183, 236; Chemic. News 1879 XL Nr. 1027 p. 56; Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 12 p. 531; XXXII Nr. 1 p. 4; Dingl. Journ. 233 p. 245; Chem. Centralbl. 1879 p. 244, 301.

reinen Methylalkohols. In einen Ballon bringt man bei 120—140° getrocknetes und pulverisirtes ameisensaures Natrium und ein Gemenge von Methylalkohol und wässeriger Schwefelsäure, alle drei Körper in äquivalenten Mengen mit einem geringen Ueberschusse des Methylalkohols. Man schüttelt, verbindet den Kolben zunächst mit einer nach oben gehenden Kühlschlange, welche mit Wasser, das man nicht erneuert, umgeben ist, und darauf mit einem Rohre, welches die Dämpfe zu einem sorgfältig abgekühlten zweiten Kühlrohre führt. Dann taucht man den Ballon in kaltes Wasser, dessen Temperatur man langsam bis zum Sieden steigert. Das Wasser, welches die aufsteigende Kühlschlange umgiebt, erhitzt sich allmälig: sobald es die Temperatur von 45° angenommen hat (was nicht eher geschieht, als bis das den Ballon umgebende Wasserbad schon seit längerer Zeit im vollen Sieden ist), kann man die Operation als beendet betrachten. Man findet dann in der Vorlage eine Flüssigkeit, welche nach dem Schütteln mit einigen Tropfen Natronlauge und ein- bis zweimaligem Rectificiren aus dem Wasserbade den Ameisensäuremethyläther in vollkommen reinem und wasserfreiem Zustande mit dem Siedepunkte 32° liefert. 2 Kilogrm. Natriumformiat gaben auf diese Weise 1610 Grm. reinen Aether. Die theoretische Ausbeute würde 1764 Grm. gewesen sein, wenn man annimmt, dass das Natriumformiat vollständig rein und wasserfrei ist, was allerdings niemals der Fall ist. Dieses Resultat erweist, dass die Aetherifikation der Ameisensäure nahezu vollständig erfolgt, ein jedenfalls bemerkenswerthes Faktum, wenn man erwägt, dass die Reaktion in Gegenwart von 2,150 Kilogrm. Wasser stattfindet. Die Wahl des Methylalkohols, den man zu dieser Darstellung verwendet, ist nicht gleichgiltig. Man muss alle Verunreinigungen vermeiden, deren Siedepunkt niedriger liegt, als der des Methylalkohols, und sich folglich dem des darzustellenden Aethers nähert. Wenn man den so erhaltenen Ameisensäuremethyläther mit kaustischem Natron verseift, so erhält man auf sehr einfache Weise reinen Methylalkohol. Man nimmt eine Natronlauge von 30° B., deren Gehalt an Natron man genau kennt, und verwendet eine äquivalente Menge Aether. Da die Reaktion beider sehr energisch ist und viel Wärme entwickelt, muss man gewisse Vorsichtsmaassregeln anwenden, um Verluste zu vermeiden. Man bringt das ameisensaure Methyl in einen durch Wasser abgekühlten Ballon. Der zum Verschlusse dienende Stöpsel hat zwei Durchbohrungen: durch die erste geht das Ende eines sorgfältig abgekühlten Kühlrohres, welches an seinem oberen Ende geöffnet ist; in der zweiten Durchbohrung befindet sich ein Hahn. Man giesst die Natronlauge durch die obere Oeffnung des Kühlrohres in geringen Portionen und erleichtert den Eintritt der Flüssigkeit in den Ballon durch momentane Oeffnung des Hahnes, worauf man gelinde schüttelt. Wenn alle Natronlauge eingeführt ist und die Reaktion sich völlig beruhigt hat, entfernt man den Stöpsel, verschliesst den Ballon mit einem undurchbohrten und schüttelt wiederholt, um die geringe Schicht Aether, welche noch etwa unzersetzt

ist, zu beseitigen. Wenn in diesem Augenblicke die Flüssigkeit noch schwach alkalisch ist, macht man sie durch Zusatz von einigen Tropfen Ameisensäure sauer. Der Inhalt des Ballons wird darauf destillirt; man sammelt alles bis 99° Uebergehende und erhält so einen wässerigen Methylalkohol, welcher im Alkoholometer 65° zeigt. Zwei Destillationen über kohlensaurem Kalium genügen, um ihn auf 100° zu bringen. Diese verschiedenen Operationen sind von keinem wahrnehmbaren Verluste begleitet und man erhält eine der angewendeten Menge Aether fast genau entsprechende Menge Alkohol. Man braucht jetzt nur das Produkt 2 Mal über Natrium und dann 1 Mal über etwas wasserfreier Phosphorsäure zu destilliren, um die letzten Spuren Wasser zu beseitigen. Selbstverständlich kann man das hierbei entstehende Natriumformiat wieder zur Herstellung neuer Mengen von Ameisensäuremethyläther verwenden, und es folgt daraus, dass man mit einer und derselben Menge Natriumformiat beliebige Quantitäten Methylalkohol reinigen kann. Schliesslich bemerken die Verff., dass sie versucht haben, Natron durch Kalk zu ersetzen und zwar mit zufriedenstellendem Resultate. — Die Verff. beschäftigten sich ferner mit der Bestimmung des Methylalkoholes im käuflichen Holzgeiste. Die einzige Methode, welche bisher zu diesem Zwecke vorgeschlagen ist, gründet sich auf die von Krell vorgeschlagene Umwandlung des Methyalkohols in Jodmethyl, dessen Volumen man misst [1]). Das Princip dieser Methode aber ist nicht einwurfsfrei, denn es ist noch nicht bewiesen, dass absolut reiner und wasserfreier Methylalkohol sich unter den Bedingungen der Prüfung vollständig in Methyljodid umwandelt. In zweiter Linie erhält man ungenaue Resultate, wenn Aceton vorhanden ist, was ja meist immer der Fall zu sein scheint. Ein Mittel zur Beseitigung dieses Uebelstandes ist bis jetzt nicht angegeben worden. Die Verff. versuchen diese Lücke auszufüllen. Sie haben zu dem Ende einen Apparat construirt, der in unserer Quelle abgebildet ist. Beim ersten Theile der Operation ist er so geneigt, dass das Kühlrohr alle condensirten Dämpfe wieder in den Ballon zurückfliessen lässt. Man bringt zuerst in den kleinen Ballon 15 Grm. Jodphosphor, PJ_2, dann in die Pipette 5 Cubikcentim. des zu analysirenden Holzgeistes. Mittelst des Hahnes lässt man die Flüssigkeit langsam tropfenweise in den Ballon einfliessen, dann führt man auf demselben Wege 5 Cubikcentim. Jodwasserstoffsäure von dem spec. Gewichte 1,7, welche ihr gleiches Gewicht Jod gelöst enthält, ein und endlich senkt man den Ballon einige Minuten in ein auf 80—90° geheiztes Wasserbad. Hiernach neigt man den Apparat so, dass man den Inhalt des Ballons abdestilliren kann. Die condensirten Dämpfe sammelt man in einem graduirten Rohre *A'*, welches sich mittelst des Kautschukstöpsels *A* bequem an den Kühler ansetzen lässt. Sobald die Destillation beendigt ist, nimmt man das Rohr wieder ab, setzt Wasser zu, schüttelt und lässt stehen. Man hat dadurch ein

1) Jahresbericht 1873 p. 658; 1874 p. 796.

bestimmtes Volumen Methyljodid erhalten, aber dieses repräsentirt nicht die Gesammtmenge des erzeugten Methyljodids, denn in der That ist dasselbe in Wasser nicht völlig unlöslich. Die Verff. haben sich überzeugt, dass es sich leicht in seinem 125fachen Volum Wasser löst. Die in dem graduirten Rohre enthaltene Wasserschicht enthält also 8 Volumprocent Methyljodid. Ferner bleibt nach Beendigung des Versuches ein gewisser Theil des Methyljodiddampfes noch in dem Apparate. Diese Menge kann man ein für alle Mal genau bestimmen. Man bringt in den kleinen Ballon ein bekanntes Volum reinen Methyljodids und etwas Wasser, worauf man genau wie vorher destillirt. Man bestimmt dann, wie viel Methyljodid man weniger erhält, als man genommen hat. Der Verlust ist der in dem Apparate verbleibende Antheil. Für denjenigen Apparat, dessen die Verff. sich meist bedient haben und dessen Capacität ungefähr 140 Cubikcentim. ist, beträgt der Verlust 0,25 Cubikcentim. Unter Berücksichtigung dieser verschiedenen Daten erhielten die Verff. als Mittel aus drei Versuchen mit reinem Methylalkohol 7,73 Cubikcentim. Jodür anstatt der berechneten 7,74 Cubikcentim. Unterwirft man ein Gemenge von Methylalkohol und Aceton der Probe, so stösst man auf eine Schwierigkeit: das gesammelte Jodid enthält, selbst nachdem es mit Wasser geschüttelt ist, eine gewisse Menge unveränderten Acetons, welches sein Volum vermehrt, so dass die erhaltenen Resultate mitunter beträchtlich zu hoch sind. Die Verff. haben aber gefunden, dass man durch eine unter besonderen Bedingungen ausgeführte Waschung mit Wasser diese Fehlerquelle beseitigen kann. Es wurde zu diesem Zwecke eine Reihe von Gemischen aus Methyljodid und Aceton, von welchen die Menge des ersteren zwischen 77 und 99 Proc. schwankte, hergestellt. Schüttelte man jedes dieser Gemenge mit seinem Volum Wasser, so zeigte sich, dass das scheinbare Volum des Methyljodides eine Verminderung erlitt und zwar bei demselben Gemische immer die gleiche, bei verschiedenen Gemischen aber eine regelmässig wechselnde. Es wurden dann in einer Tabelle die beobachteten Volumverminderungen der einzelnen Gemenge notirt. Hierdurch wird es nun leicht, den obigen Fehler, der durch die Gegenwart von Aceton bedingt ist, zu beseitigen. Nachdem man das aufgefangene Jodmethyl mit Wasser geschüttelt hat, notirt man das scheinbare Volum desselben, hebt das aufschwimmende Wasser ab und schüttelt zum zweiten Male mit demselben Volumen, welches das Jodmethyl einnimmt. Dieses erleidet dadurch eine Verminderung, woraus man mit Hülfe der Tabelle das wahre Volum abliest. —

E. Duvillier und A. Buisine[1]) untersuchten das im Handel vorkommende Trimethylamin. Dieses Produkt, welches nach Vincent[2]) durch trockene Destillation der Rübenschlempe gewonnen

1) E. Duvillier und A. Buisine, Compt. rend. LXXXIX p. 230; Monit. scientif. 1879 Nr. 452 p. 896; Chemic. News 1879 XL Nr. 1027 p. 56; Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 315; Chem. Centralbl. 1879 p. 548.

2) Jahresbericht 1877 p. 377; 1878 p. 425, 545.

wird, ist keineswegs, wie dieser Chemiker annimmt, reines Trimethylamin, sondern eine sehr gemischte Substanz. Es enthält ungefähr 50 Proc. Dimethylamin und nur etwa 5—10 Proc. Trimethylamin; der Rest besteht aus Monomethylamin, Monopropylamin und Monoisobutylamin, welche nahezu in gleichen Mengen vorhanden zu sein scheinen. Dagegen macht C. Vincent[1]) geltend, dass die Natur der Destillationsprodukte bei der Calcination der Rübenschlempe wesentlich von dem Concentrationsgrade, bis zu welchem man diese bringt, abhängt. Beim Beginne dieser Industrie, 1877, zur Zeit, als der Verf. seine ersten Versuche ausführte und veröffentlichte, trieb man die Concentration bis 35—36° B., und unter dieser Bedingung sind die Destillationsprodukte wesentlich Ammoniak und Trimethylamin. Später concentrirte man stärker und erhielt andere pyrogene Produkte. Der Verf. hat seit länger als einem Jahre den Process von Neuem studirt und gefunden, dass, wenn man stärker concentrirte Schlempe in die Calcinationsapparate bringt, grössere Mengen von Ammoniak, weit weniger Trimethylamin, und dafür Mono- und Dimethylamin erhält. Mit Schlempe von 41° B. z. B. entstanden als Hauptprodukte Ammoniak und Dimethylamin, ferner ziemliche Mengen von Monomethylamin und fast gar kein Trimethylamin. Jedenfalls ändern sich durch die höhere Temperatur, welche die Masse in Folge ihres geringeren Wassergehaltes annehmen kann, die Bedingungen. Auch verhalten sich die Schlempen von verschiedenen Campagnen durchaus nicht gleich. Diese Resultate stimmen also mit den Beobachtungen von Duvillier und Buisine, die offenbar ein künstliches „Trimethylamin" aus concentrirter Schlempe untersucht haben, überein. Dagegen hat der Verf. bis jetzt die Gegenwart von Propylamin und Isobutylamin noch nicht nachweisen können. Er bemerkt schliesslich, dass ihm durch wiederholte und methodische Krystallisation die Darstellung grosser Mengen von reinem salzsauren Dimethylamin gelungen ist. —

Camille Vincent[2]) erkannte die Gegenwart von Nitrilen in den Produkten der trockenen Destillation der Rübenschlempe. Früher hat der Verf.[3]) darin Methylalkohol und Acetonitril nachgewiesen; seitdem hat er eben darin auch noch Propionitril, Butyronitril und Valeronitril aufgefunden. Der rohe Methylalkohol, welcher diese Nitrile enthält, wird neutralisirt, destillirt und dann 30 Stunden lang am Rückflusskühler mit Kalkmilch gekocht. Es entwickeln sich reichliche Mengen Ammoniak, welches man condensirt, und die Nitrile gehen in die entsprechenden Säuren über. Wenn die Ammoniakentwicklung aufgehört hat, destillirt man den Methylalkohol ab, fällt den Rückstand mit kohlensaurem Natrium, filtrirt und concentrirt das

1) C. Vincent, Compt. rend. LXXXIX p. 238; Chem. Centralbl. 1879 p. 581.

2) Camille Vincent, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI p. 156; Chem. Industrie 1879 Nr. 4 p. 175; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 673; Chem. Centralbl. 1879 p. 276.

3) Jahresbericht 1877 p. 376.

Filtrat auf 26° B., worauf sich beim Erkalten grosse Krystalle von essigsaurem Natrium ausscheiden. Die Mutterlauge, auf 28° concentrirt, giebt noch mehr dieser Krystalle und eine syrupförmige Flüssigkeit, welche, neben essigsaurem Natron, die propion-, butter- und valeriansauren Salze dieser Base enthält. Um letztere von einander zu trennen, behandelt man die Mutterlauge mit Alkohol und Schwefelsäure und verwandelt dadurch die Säure in die entsprechenden Aether, welche gewaschen, getrocknet und dann fraktionirt destillirt werden. Die Fraktionen 96—100°, 118—122° und 132—136° werden mit Natronlauge verseift, die Salze durch Schwefelsäure zersetzt und die dadurch abgeschiedenen Säuren an Baryt gebunden. In dieser Weise erhielt der Verf. relativ grosse Mengen Propionsäure und Buttersäure, aber beträchtlich weniger Valeriansäure. Die Propionsäure siedete bei 141,6° (742 Millim.), war in allen Verhältnissen mischbar und erstarrte bei —22° zu einer weissen, krystallinischen Masse; Siedepunkt der Buttersäure 163—164°, der Valeriansäure 175°. Da hiernach die Propion- und die Buttersäure als die normalen und Valeriansäure als die gewöhnliche charakterisirt ist, so ist im rohen Methylalkohol die Gegenwart der entsprechenden Nitrile, also: normales Cyanäthyl und Cyanpropyl sowie Cyanisobutyl erwiesen. —

Roscoe[1]) lieferte eine ausführliche Beschreibung der Darstellung von Chlormethyl nach dem Verfahren von C. Vincent. Die Schilderung der Methode ist durch gute Abbildungen illustrirt. — Ueber die Tarifverhältnisse der Alkoholpräparate verbreitet sich ein Referat von H. Gericke[2]).

Benzoësäure.

Bei der steigenden technischen Bedeutung, welche die gechlorten Derivate des Toluols für die Fabrikation der Anilinfarben gewonnen haben, liegt es in der Natur der Sache, dass man von verschiedenen Seiten bemüht ist, jene Stoffe nach dem gewöhnlichen Verfahren, durch Einleiten von trocknem Chlor in siedendes Toluol, im Zustande grösster Reinheit zu erhalten. In der chemischen Fabrik von Rad und Hirzel in Pfersee vor Augsburg ist man, wie Albrecht v. Rad[3]) mittheilt, nun schon seit etwa 2 Jahren bestrebt, jenes Ziel zu erreichen, wobei man indessen weniger die Herstellung jener Verbindungen für die Fabrikation von Anilinfarben, als die Umsetzung derselben in Benzoësäure im Auge hatte. Bei einer langen Reihe von nach diesem Ziele gerichteten Versuchen wurde die Reinheit, bez. die Brauchbarkeit des unter den ver-

1) Roscoe, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1007 p. 107.
2) H. Gericke, Der Zolltarif für Chemikalien, Berlin 1879 p. 16.
3) Albrecht v. Rad, Dingl. Journ. 231 p. 538; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 188; Chem. Zeit. 1879 Nr. 19 p. 240; Chem. Centralbl. 1879 p. 327; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 199; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1352.

schiedensten Umständen erhaltenen Benzylchlorides oder Benzotrichlorides $C_6H_5.C\,Cl_3$ nach der erhaltenen Ausbeute an Benzoësäure gewerthet. Selbstverständlich konnte aber hierbei nicht eine analytische Methode gewählt werden, welche sämmtliche in der Flüssigkeit vorhandene Benzoësäure angiebt, sondern es wurden Werthe zu Grunde gelegt, welche auf den bei der Reinigung von Harnbenzoësäure im Grossen gemachten Erfahrungen des Verfassers beruhen. Zunächst ergab sich bei Versuchen im Laboratorium, wobei verhältnissmässig kleine Mengen von Toluol in Arbeit genommen wurden, dass man durch Einleiten von trocknem Chlor in Toluol bis zu der berechneten Gewichtszunahme, sei es nun, dass das Toluol über mässigem freiem Feuer oder im Oelbade von 115 bis 125° oder in kochender gesättigter Natronsalpeterlösung erhitzt wurde, regelmässig ein Produkt erhält, welches bei nachher folgender Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder auch mit verdünnter Salpetersäure eine solche Ausbeute ergiebt, dass man sich wohl zu der Hoffnung berechtigt halten kann, nach diesem Verfahren der Fabrikation von Benzoësäure aus dem Harne der Pflanzenfresser erfolgreich Concurrenz machen zu können [1]).

Leider haben sich jedoch diese Erwartungen nicht bestätigt. Nimmt man grössere Mengen von Toluol (etwa 20 Kilogrm. auf einmal) in Arbeit und beobachtet man hierbei die im Laboratorium bei Versuchen im Kleinen zur Anwendung gebrachten Temperaturverhältnisse, so verläuft sowohl die Bildung des Chlorbenzyls, als die Umsetzung des letztern in Benzoësäure durchaus nicht in der glatten exakten Weise, wie man nach den im Kleinen erzielten Ergebnissen zu erwarten berechtigt ist. Die Ausbeute an Benzoësäure verringert sich bei Verarbeitung von grösseren Mengen Toluol in auffallender Weise, und bei der nun folgenden Oxydation eines solchen Chlorbenzyls wurden Benzoësäuremengen erhalten, welche gegenüber der Gewinnung desselben aus dem Harne der Pflanzenfresser wenig Verlockendes darbieten. Dazu kommt noch der weitere, sehr schwer ins Gewicht fallende Uebelstand, dass es seine Schwierigkeiten hat, immer ein gleich gutes, sich gleich verhaltendes Toluol zu erhalten. Das vom Verf. aus deutschen Fabriken bezogene Toluol war entweder nicht rein genug, oder, wenn dies der Fall war, doch viel zu theuer, um ein günstiges finanzielles Resultat zu liefern, während ein französisches Destillat ziemlich rein und auch bei Bezug verschiedener Partien von annähernd gleicher Qualität befunden wurde. Alle diese verschiedenen Uebelstände — die wechselnde Beschaffenheit des Toluols, die geringe und wechselnde Ausbeute an Benzoësäure, das Unangenehme der Darstellung des Chlorbenzyls, die zeitraubende Oxydation durch Salpetersäure — veranlassten den Verfasser, nach einer

1) Die aus dem Toluol erhaltene Benzoësäure führt in Frankreich den Namen *Acide benzoique de la houille.* Sie scheint in diesem Lande in grosser Menge gegenwärtig dargestellt zu werden. Die Gewinnung der Benzoësäure aus dem Naphtalin (d. h. aus der Phtalsäure und dem Phtalimid) hat dagegen gänzlich aufgehört. D. Red.

praktischern, in finanzieller Beziehung Rechnung gebenden Methode für Darstellung von künstlicher Benzoësäure zu suchen.

Die Grundlage derselben bildet die bekannte Reaktion, dass sich Benzotrichlorid mit Wasser unter Druck in Benzoësäure umsetzt:

$$\alpha)\ (2\ (C_6H_5.CCl_3) + 3H_2O = \left.\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\right\} O + 6HCl.$$

$$\beta)\ C_{14}H_{10}O_3 + H_2O = 2\ C_7H_6O_2$$

Musste man sich einerseits auch gleich im Voraus gestehen, dass man bei der Fabrikation von Benzoësäure aus Benzotrichlorid auf die nämlichen, wenn nicht auf noch grössere Schwierigkeiten stossen würde, wie bei der Fabrikation von Benzoësäure aus Chlorbenzyl, so waren doch andererseits in der möglichen leichten Ueberführung des Benzotrichlorides in Benzoësäure, sowie der Umgehung der zeitraubenden und unbequemen Oxydation des Chlorbenzyls entschiedene Vortheile zu erblicken. Dazu kam, dass im Kleinen angestellte Versuche ein ausserordentlich günstiges Resultat ergaben, indem aus manchen Toluolen 70 Proc. der theoretisch berechneten Ausbeute an Benzoësäure erhalten wurden. In gleicher Weise wie bei der Gewinnung von Chlorbenzyl wurde Toluol, welches im Oelbade unter Einhalten der für die Bildung geeignetsten Temperatur in Mengen von etwa 20 Kilogrm. erhitzt wurde, so lange der Einwirkung von getrocknetem Chlorgas ausgesetzt, bis die Zunahme der für Benzotrichlorid berechneten Menge Chlor dem Gewichte nach erreicht war. Wurde hierauf das erhaltene Produkt mit Wasser unter Druck behandelt, so erhielt man neben ziemlich weisser Benzoësäure eine pechartige schwarze Masse oder auch nicht klebende braune Kohlenwasserstoffe; es sind diese Nebenprodukte auf die Bildung von Chlorsubstitutionsprodukten zurückzuführen, welche bei der Sättigung von heissem Toluol mit Chlor ja in zahlreichster Weise entstehen können. Schwierigkeit bei diesem Verfahren bot der Umstand, dass es nicht möglich war, trotz gleichen Vol.-Gewichtes des chlorirten Toluols eine für die Darstellung von Benzoësäure gleich gut geeignete Flüssigkeit zu erhalten. Aus diesem Grunde wurde auch vorerst von einer weitern industriellen Benutzung dieser Methode abgesehen. Indessen stützen sich die hier mitgetheilten Erfahrungen nicht auf einige im Grossen angestellte Versuche, sondern auf einen einjährigen regelmässigen technischen Betrieb, welcher alle Schattenseiten und Vorzüge dieser Gewinnungsmethode für Benzoësäure zur Genüge studiren liesse. Ein Quantum von etwa 500 Kilogrm. Benzoësäure ist nach dieser Methode aus der Fabrik des Verf.'s hervorgegangen.

Als wesentlicher Vortheil der neuen Methode gegenüber der jetzt noch allgemein üblichen Darstellung der Benzoësäure aus Harn dürfte in erster Linie der Umstand erscheinen, dass es bei der ungemein wechselnden Nachfrage nach diesem Artikel möglich wäre, die Produktion nach Bedarf zu regeln, was bei dem gegenwärtigen Verfahren aus verschiedenen hier nicht näher zu erörternden Gründen nicht wohl thunlich erscheint. Ferner verläuft die Umwandlung des einmal her-

gestellten Benzotrichlorids in Benzoësäure so leicht und glatt, dass für technische Zwecke gar keine bessere Methode gewünscht werden kann. Die Ueberführung des Benzotrichlorids in Benzoësäure *durch Schwefelsäure* oder *Phosphorsäure*, welches Verfahren von Fr. Jenssen in Hamburg (D. R. P. Nr. 6689 v. 30. Oct. 1878) [1]) angegeben wurde, bietet Vortheile nicht dar. Es ist dieses Verfahren jedenfalls kostspieliger, und, wie die angestellten Versuche ergaben, ist auch die erzielte Ausbeute an Benzoësäure eine geringere als bei der Ueberführung von Benzotrichlorid in Benzoësäure durch Wasser unter Druck. Verf. wurde auf diese jetzt als neu hingestellte Reaktion schon vor 3 Jahren aufmerksam gelegentlich eines verunglückten Versuches, bei welchem Benzotrichlorid in eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche zurückstieg.

Wie aus den vorstehenden Mittheilungen hervorgeht, liegt überhaupt das hauptsächlichste Hinderniss für eine vortheilhafte Benzoësäure-Gewinnung nicht in der Art der Umwandlung des Benzotrichlorids in Benzoësäure und der weiteren Reindarstellung jener Säure, sondern lediglich in dem Mangel einer sicheren, gleichmässig verlaufenden, technisch brauchbaren Darstellungsmethode für reines Benzotrichlorid. Und da trotz allen Bemühungen eine solche bisher noch nicht existirt, so kann die Gewinnung der Benzoësäure im grossen Maassstabe aus dieser Verbindung vor der Hand die Herstellung dieser wichtigen Säure aus dem Harne der Pflanzenfresser nicht ersetzen. Zum Schlusse hebt der Verf. hervor, dass sich die aus Benzotrichlorid gewonnene, auf nassem Wege und durch Sublimation gereinigte Benzoësäure in ihren Eigenschaften von der aus Harn dargestellten Benzoësäure etwas unterscheidet. Die künstliche Benzoësäure zeigt nämlich bei der Sublimation nie die schönen spiessigen Krystalle der echten Harn-Benzoësäure, sondern erscheint als eine sehr leichte, aus grösseren und kleineren Blättchen bestehende Krystallmasse. Sie schmilzt ferner nicht zu den grossspiessigen krystallinischen Kuchen, sondern zeigt nach dem Umschmelzen ein mehr körniges Gefüge. Auch beim Umkrystallisiren in Wasser sind keine grossen, deutlichen Krystalle zu erhalten, sondern nur kleine Krystallblättchen. Den erhaltenen Salzlösungen (benzoësaures Natron) der künstlichen Benzoësäure haftet ein eigenthümlich bitterer Geschmack an. Jedenfalls rührt dieses von der echten Harnbenzoësäure abweichende Verhalten von der Beimischung von gechlorter Benzoësäure und anderer durch die gewöhnlichen Reinigungsmethoden nicht entfernbaren Stoffen her, und muss man, um ein gut krystallisirendes Produkt zu erhalten, noch eine weitere Reinigung mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat einschalten. Mit dem angeregten Umstande mag wohl auch in Verbindung stehen, dass erfahrene Anilinfarben-Fabrikanten dem Verf. gegenüber schon geäussert haben, dass sie mit Harnbenzoësäure bessere Resultate erzielen als mit künstlicher Benzoësäure. (Das vorstehende

1) Fr. Jenssen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1495.

Verfahren der Darstellung von Benzoësäure aus Benzotrichlorid schliesst sich an die Methode der Darstellung von Bittermandelöl und Benzoësäure aus Chlorbenzyl von Lauth und Grimaux, Jahresbericht 1868 p. 341 und von A. Oppenheim, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1869 p. 213 an. d. Red.) —

Weinsäure.

Franz Dietrich[1]) (in Murten) liess sich Verbesserungen in der Fabrikation der Weinsäure patentiren (D. R. P. No. 2688 v. 19. April 1878). Um das nicht zu umgehende Zwischenprodukt, das weinsaure Calcium, darzustellen[2]), wird entweder der Weinstein in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Kalkmilch oder Kreide gefällt, oder man neutralisirt den Weinstein direkt mit einem dieser Körper und zersetzt das neutrale Kaliumtartrat mit Chlorcalcium oder Gyps. In jedem Falle wird ein Niederschlag von weinsaurem Calcium erhalten und es bleibt Chlorkalium bezw. schwefelsaures Kalium in Lösung zurück. Diese Lösungen sind sehr unrein und stark verdünnt und verschwinden meistens in den Abflusswässern der Fabriken. Wenn man Weinstein mit einem Ueberschuss an kohlensaurem Calcium und Wasser aufeinander wirken lässt, so sind alle Elemente vorhanden, damit sich diese Körper in ganz einfacher Weise zerlegen können nach der Formel:

$$\alpha)\ C_4H_5KO_6 + CaCO_3 = C_4H_4O_6 + KHCO_3.$$

Diese Umsetzung kommt indess nur unter gewissen äusseren Bedingungen zu Stande, nämlich dadurch, dass die Operation in geschlossenen Gefässen vorgenommen und die anfangs freiwerdende Kohlensäure am Entweichen verhindert wird. Es entsteht hierbei eine Druckwirkung, welche den Verlauf der Reaktion beschleunigt. Im Einzelnen geht diese folgendermaassen vor sich. Entsprechend der geringen Löslichkeit von Weinstein in kaltem Wasser löst sich zunächst eine kleine Menge davon auf, trifft mit suspendirtem kohlensaurem Calcium zusammen und zerlegt dasselbe nach der Formel:

$$\beta)\ 2C_4H_5KO_6 + CaCO_3 = C_4H_4CaO_6 + C_4H_4K_2O_6 + CO_2 + H_2O.$$

Das neutrale Tartrat ist nun in Lösung, die Kohlensäure, am Entweichen gehindert, löst sich ebenfalls, und zwar geschieht dies unter einem Drucke, welcher proportional ist der Grösse des Gefässes und der Menge der in Reaktion getretenen Körper. Unter diesen Umständen wird kohlensaures Calcium mit Leichtigkeit gelöst, welches sich mit dem neutralen Kaliumtartrat umsetzt nach der Formel:

$$\gamma)\ C_4H_4K_2O_6 + CaCO_3 + CO_2 + H_2O = C_4H_4CaO_6 + 2KHCO_3.$$

---

1) Franz Dietrich, Chem. Industrie 1878 Nr. 11 p. 367; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 2036; Chem. Zeit. 1879 Nr. 10 p. 115.

2) Vergl. A. W. Hofmann, Report by the Juries, London 1863 p. 111 und Monit. scientif. 1865 p. 259 (im Auszuge Jahresbericht 1863 p. 512).

Sobald einmal Kaliumcarbonat gebildet ist, geht die Zersetzung rascher vor sich, da sich nun der Weinstein direkt in diesem Salze lösen kann gemäss der Formel:

$$\delta)\ C_4H_5KO_6 + KHCO_3 = C_4H_4K_2O_6 + CO_2 + H_2O.$$

Die Produkte dieser letzteren Reaktion zerlegen sich nun wieder mit Calciumcarbonat nach der Formel γ. Alle diese Reaktionen gehen nun nach einander und nebeneinander so lange fort, bis aller Weinstein in weinsaures Calcium und Kaliumbicarbonat umgesetzt ist. Der anfängliche schwache Druck steigt mit der Lebhaftigkeit der Einwirkung bis zu einem Maximum, fällt wieder und verschwindet ganz mit dem Ende der Operation. Wie leicht einzusehen ist, verläuft der Process am besten, wenn die Rohstoffe in feiner Vertheilung sich befinden; Weinstein und Kreide sind fein gemahlen anzuwenden, das kohlensaure Calcium soll in schwachem Ueberschuss vorhanden sein, auch kann dasselbe durch andere geeignete Carbonate [1]) ersetzt werden. Was die Druckwirkung anbelangt, so genügt zwar schon ein geringer Grad, um die Operation zu Ende zu führen, doch beschleunigt hoher Druck die Reaktion; der wünschenswerthe Druck kann übrigens durch die Grösse der Gefässe abgemessen werden. Der Patentinhaber empfiehlt folgende Verhältnisse:

188,1	Kaliumbitartrat	=	260	krystallis. weins. Calcium,
100,0	kohlensaures Calcium	=	100,1	Lösung von Kaliumbicarbonat,
472,0	Wasser	=	400,0	Wasser-Lösung,
760,1	Gewichtsth., Mischung vor der Operation		760,1	Gewichtstheile, Mischung nach der Operation

Der Zusatz von Wasser ist derart bemessen, dass das gebildete Kaliumbicarbonat eine möglichst concentrirte Lösung bildet. Bei dem angegebenen Mengenverhältniss ist die Mischung immer noch ziemlich dünnflüssig. Obige 760,1 Gewichtstheile Mischung bestehen aus Wasser und specifisch schweren Salzen, sie nehmen daher nur etwa 600 Raumtheile ein, andererseits wird das Raumbedürfniss erhöht durch die Unreinigkeiten, welche die Rohstoffe begleiten. Beide Faktoren in Rechnung gezogen, ist es in den meisten Fällen möglich, die Mischung von 760,1 Gewichtstheilen in einem Gefäss von 750 Raumtheilen vorzunehmen. Aus obiger Mischung werden im Ganzen 22 Gewichtstheile Kohlensäure entbunden; würde das in einem Augenblicke geschehen, so müsste dadurch in dem gegebenen Raum von 750 eine Spannung von 14 Atmosphären eintreten. Da die Reaktion nur langsam vorwärts geht und die Kohlensäure sofort wieder gebunden wird, so wird kaum die Hälfte jenes Druckes bemerkbar. Als Mischgefäss können die bekannten Apparate der Mineralwasserfabrikation zum Vorbild dienen, mit der einzigen Abänderung, dass die Oeffnungen zum Einfüllen der Substanzen und zum Entleeren der Mischung entsprechend weiter, der Rührapparat

1) Vergl. die Vorschläge Fr. Kuhlmann's (Jahresbericht 1858 p. 431), die sich auf die Anwendung von Bariumcarbonat beziehen.

entsprechend stärker genommen werden. Der Apparat erhält, wie jene ein Manometer und Sicherheitsventil und wird mit einer Kohlensäureleitung verbunden. Die Substanzen werden rasch eingefüllt, der Apparat geschlossen, das Rührwerk in Thätigkeit gesetzt und der Gang der Operation am Manometer beobachtet. Ist aller Druck aus dem Apparat entschwunden, so muss Kohlensäure eingepumpt werden. Da nämlich beim Zusammenmischen bezw. Einfüllen der Substanzen eine kleine Menge Kohlensäure verloren geht, auch von vorn herein durch Zersetzen entstandene neutrale Tartrate im Rohmaterial vorhanden sein können, und da die Reaktion nur dann zu Ende kommen kann, wenn genügend Kohlensäure vorhanden ist, um allen Weinstein in Kaliumbicarbonat umzuwandeln, so ist diese Zuführung unumgänglich nothwendig. Es wird Kohlensäure eingepumpt, bis der Druck im Apparat constant geworden ist. Nach dem Entleeren des Apparats wird der Niederschlag von weinsaurem Calcium von der Lösung von doppeltkohlensaurem Kalium getrennt. Die kleine Menge Kohlensäure, welche für den Betrieb nöthig ist, wird beim Eindampfen der Laugen von Bicarbonat gewonnen und in einem kleinen Gasometer aufbewahrt. Da auf jedes Mol. Weinstein ein Mol. Kohlensäure entbunden wird, so bleibt schliesslich die weitaus grösste Menge dieses Gases zu beliebiger Verwendung übrig. Nach dem gleichen Princip können neutralisirte Alkali-Tartrate zersetzt und die Mutterlaugen der betreffenden Fabrikationen verwerthet werden. Neutrales Tartrat mit kohlensaurem Calcium und Kohlensäure unter Druck liefert weinsaures Calcium und Bicarbonat. In diesem Falle stammt die vermittelnde Kohlensäure natürlich ganz von aussen. Auch Weinsäure-Mutterlaugen können regenerirt werden, wenn man sie zuerst mit Alkali neutralisirt, die fremden Substanzen etc. durch geeignete Fällungsmittel entfernt und die neutralen Laugen dann wie oben zerlegt. Man erhält weinsaures Calcium und Bicarbonat. —

Hermann Goldenberg[1] (in Wiesbaden) liess sich eine Methode zur Gewinnung des Kaliums als Kalihydrat bei der Verarbeitung des Weinsteins auf Weinsäure patentiren (D. R. P. Nr. 6309 v. 1. Oct. 1878; E. P. Nr. 4684 v. 18. Nov. 1878). Der Patentinhaber giebt *zwei* Methoden an, welche ein Kochen unter Druck und darauf folgende Abkühlung nöthig machen, um das weinsaure Calcium filtrirbar zu machen. Die Umsetzung zwischen 188 Weinstein und 182 Aetzkalk ist beim Erhitzen mit Dampf und Druck von 3 Atm. vollständig, und wenn beim Abkühlen gerührt wird, ist das Produkt filtrirbar. Oder zweitens, Weinstein wird mit Kreide oder Kalkmilch neutralisirt, und das weinsaure Calcium abfiltrirt. Das neutrale weinsaure Kalium lässt man in Kalkmilch von 15° B. einfliessen und kocht unter einem Druck von 1 Atm., worauf ebenso wie früher vor der Filtration Ab-

1) Hermann Goldenberg, Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 238; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1366; Industrie-Blätter 1879 Nr. 11 p. 91.

kühlung erfolgt. Denn über 100° findet zwischen dem Calciumsalz und Kaliumhydrat theilweise eine Rückbildung zu neutralem weinsaurem Kalium statt. Wichtiger ist eine vom Patentträger angegebene *dritte* Methode, nach welcher man bei gewöhnlicher Temperatur im offenen Gefässe arbeiten kann. Wesentlich ist dabei das Eintragen des weinsauren Kaliums in die Kalkmilch; würde man letztere in ersteres eintragen, so wäre das Reaktionsprodukt gelatinös und unfiltrirbar. Die Neuheit der Erfindung kennzeichnet sich in dem nachstehenden, kurz zusammengedrängten Resumé: 1) Während bis jetzt eine Umsetzung zwischen Weinstein und Aetzkalk beobachtet war, die technisch unmöglich anwendbar ist: auf 1 Theil Weinstein 8 Theile Kalk, wozu enorme Mengen Salzsäure zur Neutralisation nöthig wären, wird bei allen drei angegebenen Methoden nur der zwanzigste Theil Aetzkalk, bezogen auf obiges Verhältniss, verbraucht bezw. soviel als zu dem Processe theoretisch erforderlich ist. Es entsteht kein Verlust von Aetzkalk und es ist keine Säure zur Neutralisation nöthig. 2) Der Schwerpunkt der ganzen Erfindung liegt in der Möglichkeit der Darstellung einer pulverigen, filtrirbaren Masse. Da weinsaurer Kalk in Kalilauge löslich ist, und sich erst in der Hitze gallertartig wieder ausscheidet, waren alle Versuche, filtrirbare Substanz zu erhalten, ohne Erfolg geblieben. Erst die Auffindung des in kalter Kalilauge unlöslichen, pulverigen, filtrirbaren und bisher nicht bekannten Salzes macht den Process technisch ausführbar und ist das grösste und wichtigste Hauptverdienst vorliegender Arbeit. 3) Die Elimination der Thonerde ist von wesentlichster Bedeutung. 4) Im Gegensatz zu der Methode Dietrich's hebt der Patentträger hervor, dass sich bei dem neuen Verfahren das Aetzkali in einfacher Weise und direkt (d. h. nicht erst aus Potasche) bildet. —

B. J. Grosjean[1]) beschrieb eine Methode der Bestimmung der Weinsäure in der Weinhefe und geringhaltigen Weinsteinen. Er folgt der Methode von Warington[2]), welche als „Oxalsäuremethode" bekannt ist. Sie besteht in Folgendem: Anrühren der Substanz mit Wasser und Erhitzen auf 100°, Zusatz von überschüssigem neutralen Kaliumoxalat, Digeriren, annäherndes Neutralisiren durch Kali, Filtriren am Vacuum, Auswaschen, Concentriren des Filtrates und Zusatz überschüssiger Citronensäure, worauf die Weinsäure als Kaliumditartrat fällt. Der Verf. bespricht diese Operationen einzeln und giebt bei jeder seine Erfahrungen an. — Zu gleichem Zwecke empfiehlt F. Dotto-Scribani[3]) zuerst 10 Grm. der Masse fein zu pulvern, im Wasserbade zu trocknen, dann anzufeuchten und in einem

1) B. J. Grosjean, Chemic. News 1879 XXXIX p. 182; Chem. Centralbl. 1879 p. 407.

2) Warington's Verfahren ist beschrieben Chemic. News 1879 XXXIX p. 182; Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 295.

3) F. Dotto-Scribani, Gazzetta Chimica Italiana 1878 Fasc. X; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1015 p. 207; Chem. Centralbl. 1879 p. 281; Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 294.

Porcellantiegel mit reiner Salzsäure angerührt während 24 Stunden sich selbst zu überlassen. Die Masse wird dann mit kochendem Wasser ausgewaschen, filtrirt und dies so oft wiederholt, bis die vom Filter ablaufende Flüssigkeit Lackmus nicht mehr röthet. Man bringt nun das Filtrat in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren zum Kochen; gleichzeitig fügt man in kleinen Portionen Kalkmilch zu, bis zu beginnender alkalischer Reaktion. Nach hierauf erfolgter Abkühlung filtrirt man die Masse durch ein zuvor sorgfältig ausgewaschenes doppeltes Filter und wäscht so lange aus, bis das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat auf Zusatz von Silbernitrat keine Trübung mehr zeigt. Den Niederschlag trocknet man mit dem Doppelfilter in einem Wasserbade und wiegt, nachdem man das äussere Filter zuvor abgelöst und auf die Gewichtsschale gelegt hat. Da nun 100 Gewichtstheile Calciumtartrat 57,69 Gewichtstheile Weinsäure enthalten, führt das ermittelte Gewicht durch einfache Rechnung zum Resultat. — Die zur Zeit im Grossen angewandten Methoden der Fabrikation von Weinsäure (Zersetzung des weinsauren Kalks mit Schwefelsäure) liefern kein reines Präparat. Ficinus[1]) schlägt daher Zersetzung von weinsaurem Zink durch H_2S vor. Das weinsaure Zink ist ein schwer lösliches Salz, daher selbst aus unreinem Material leicht rein zu erhalten; das als Nebenprodukt erhaltene ZnS kann immer wieder als Material zur Entwickelung von H_2S, die hierbei erhaltene Chlorzinklauge zu neuen Fällungen von weinsaurem Zink verwandt werden[2]).

Andere organische Säuren.

J. Bang[3]) liess sich die Darstellung von Salicylsäure patentiren (Belg. P.). Phenol wird mit Natriumsulfhydrat (statt Natriumhydrat) eingedampft und dann wie gewöhnlich mit Kohlensäure behandelt. Die durch Säure abgeschiedene rohe Salicylsäure wird mit Marmorpulver und Wasser in das Calciumsalz verwandelt und gereinigt.

Paul Cazeneuve[4]) lieferte Notizen zum Nachweis und Bestimmung der Salicylsäure. Wenn es sich um den blos qualitativen Nachweis handelt, so genügt das von Yvon für den Wein angegebene Verfahren. 20 Cubikcentim. Wein werden in einem Probirröhrchen mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, um die Salicylsäure frei zu machen, und hierauf 3 bis 4 Cubikcentim. Aether hinzugefügt. Man verschliesst das Glas und wendet es mehrere Male um, ohne zu schütteln, um den Aether nicht zu emulgiren. Letzteren hebt man

---

1) Ficinus, Archiv der Pharm. Bd. XI p. 310; Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 287; Chem. Centralbl. 1879 p. 388.

2) Im Grossen selbstverständlich nicht ausführbar. Die Redakt.

3) J. Bang, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 209; Chem. Centralbl. 1879 p. 448.

4) Paul Cazeneuve, Journ. de pharm. et de chim. (4) XXXIX p. 221; Chem. Centralbl. 1879 p. 281.

dann mit einer Pipette ab und bringt ihn auf eine verdünnte, in einem Fussglase enthaltene Lösung von Eisenchlorid, worauf bei Gegenwart von Salicylsäure alsbald eine violette Zone entsteht, welche sich durch Abdunsten des Aethers immer mehr verstärkt. Diese Methode ist, wie sich der Verf. überzeugt hat, gleich gut auf Harn, Milch, Galle etc. anzuwenden. Wenn es sich um eine quantitative Bestimmung handelt, so kann man nach dem Verf. folgendermaassen verfahren. 100 Cubikcentimeter der zu untersuchenden Flüssigkeit werden auf 10 Cubikcentim. eingedampft, dann mit 1 Cubikcentim. Salzsäure und 20 Grm. Gyps versetzt und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird zerrieben und in einem geeigneten Extraktionsgefässe mit Chloroform erschöpft, welches dazu besser geeignet ist, als Aether. Das Chloroform hinterlässt beim Verdampfen einen Rückstand, welchen man mit siedendem Wasser aufnimmt, und heiss durch ein angefeuchtetes Filter filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich die Salicylsäure, wenn sie nicht in zu kleiner Menge vorhanden war, in weissen Krystallen aus und kann nach dem Trocknen gewogen werden. Aus dem Harne eines mit 10 Grm. salicylsaurem Natrium vergifteten Hundes wurde die Säure sogleich in völlig weissen Krystallen erhalten.

Eine neue Verwendung der Salicylsäure ist die in der Rübenzuckerfabrikation zum Schutze der Säfte, besonders gegen die Folgen der Trockenfäule. —

Rudolf Andreasch[1] studirte die Zersetzung des ameisensauren Ammoniums bei höherer Temperatur (vergl. S. 473) und stellte durch Versuche fest, dass die von Pelouze herrührende und in alle Lehr- und Handbücher übergegangene Angabe, das ameisensaure Ammonium zersetze sich bei höherer Temperatur (180°) glatt in Blausäure und Wasser, zu berichtigen sei. Nur die über 195° übergehende letzte Fraktion beim Erhitzen des Salzes zeigte Spuren von Blausäure. Lorin bezeichnet als Hauptzersetzungsprodukt Formamid, fand aber in der zwischen 180—200° gesammelten Flüssigkeit reichlich Blausäure. Die Angabe bezieht sich vielleicht auf die trockene Destillation sehr grosser Mengen des ameisensauren Salzes, wobei an einigen Stellen Ueberhitzung und weitere Zersetzung des Formamids eintrat. Bei kleineren Mengen Salz und bei Vermeidung von Ueberhitzung wird analog den Ammonsalzen der anderen Fettsäuren nur Amid gebildet. —

Richard Pribram[2] empfiehlt eine neue Methode der Darstellung von Gährungsbuttersäure. Anknüpfend an eine Beobachtung Liebig's und Dessaignes gelangt der Verf., gestützt auf eine Reihe von Untersuchungen einzelner Organe verschiedener Thiere, zu nachstehenden Hauptresultaten: 1) Kurze Zeit nach dem

---

1) Rudolf Andreasch, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 973; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 209.

2) Rich. Pribram, Wien. Anzeig. 1878 p. 127; Dingl. Journ. 231 p. 190; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 86.

Tode ist in der von dem Thierleibe entfernten Leber eine reichliche Buttersäurebildung nachweisbar. 2) Zum Zustandekommen dieser Gährung ist nothwendig die Anwesenheit von in Traubenzucker umsetzbarem Glykogen und von einem noch nicht isolirten Fermente. Die Thatsache der Buttersäurebildung unter Mithülfe des Leberfermentes hat Verf. weiter zur Feststellung einer Methode der Darstellung grösserer Mengen von Gährungsbuttersäure verwerthet. Als Ausgangsmaterial dient dabei Stärke, in welcher man durch Zufügung von zerkleinerten Leberstückchen bei einer Temperatur von etwa 35—40° eine Buttersäuregährung hervorruft, welche Anfangs sehr lebhaft verläuft und nach etwa 14 Tagen beendet erscheint. Der Vortheil dieses Verfahrens vor der gewöhnlich befolgten Methode von Pélouze und Gélis und von Bensch ist, abgesehen von dem geringeren Preise der Stärke gegenüber dem Zucker, namentlich der, dass bei gleich guter Ausbeute der Process weit rascher verläuft und man dabei von Temperaturschwankungen ziemlich unabhängig ist, da man sich in dieser Beziehung in ziemlich weiten Grenzen bewegen kann, ohne dass ein wesentlich störender Einfluss auf den Verlauf der Gährung zu bemerken wäre. —

Oscar Loew[1]) theilt seine Ansichten mit über die Quelle der Hippursäure im Harne der Pflanzenfresser. Nachdem Meissner und Shepard es wahrscheinlich gemacht hatten, dass die Cuticularsubstanz des Wiesenheues bei der Bildung der Hippursäure betheiligt sei, wurde dies nach neueren Untersuchungen von Weiske, Kellner und Wienand wieder zweifelhaft, welche darthaten, dass Heu nach Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure keine Hippursäure mehr lieferte, eine Procedur, wodurch die Cuticularsubstanz kaum verändert wird. Nun hat Lautemann vor langer Zeit schon die Vermuthung ausgesprochen, dass im Heu wol Chinasäure vorhanden sein könnte, und diese Vermuthung ist durch des Verf.'s Versuche bestätigt worden. Ob die Chinasäure nun aber die einzige Quelle der Hippursäure ist, oder ob noch andere gleichwirkende Stoffe im Heu existiren, sei für jetzt noch nicht zu entscheiden. —

Knab[2]) (in Paris) benutzt die Oxalsäure zur Darstellung verschiedener Präparate[3]). Durch Behandlung der Alkalichloride mit Ammoniumoxalat in Lösung entsteht ein Niederschlag der ziemlich schwer löslichen Alkalioxalate. Werden diese nicht selber verwendet, so fällt man durch Kalkmilch Calciumoxalat und dampft das Aetzkali oder Aetznatron ein. Der oxalsaure Kalk soll mit Schwefelsäure zer-

1) Oscar Loew, Journ. f. prakt. Chemie Bd. 19 p. 309; Chem. Centralbl. 1879 p. 439.

2) Knab, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 2 p. 95; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 196; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1027.

3) Im Principe nicht neu! Vergl. Wagner, Regesten der Sodafabrikation p. 18. Auch ist Ed. Bohlig's interessante Methode der Potaschen- und Sodafabrikation (Jahresbericht 1877 p. 291) eine sehr ähnliche. D. Red.

setzt werden und die in Freiheit gesetzte Oxalsäure mit dem Ammoniak des vorhin gewonnenen Salmiaks gesättigt werden. — Durch Behandlung der Alkalinitrate mit Ammoniumoxalat erhält man Ammoniumnitrat. Auch Salze schwerer Metalle, z. B. essigsaures Blei, zersetzt Knab mit Oxalaten; das oxalsaure Blei soll als Ersatz für Bleiweiss dienen. —

Nach Herran und Morel[1]) (in Paris) stellt man Phtalsäure (F. B. v. 11. Dec. 1876) dar, indem man Naphtalin mit Ferro- oder Aluminiumnitrat oder mit einem Gemisch von Natriumnitrat und Ferrosulfat erhitzt, wodurch das Naphtalin oxydirt wird und die entstandene Phtalsäure mit der Base sich verbindet, deren Nitrat man in Anwendung brachte. —

Organische Präparate von geringerer Wichtigkeit.

Dragendorff[2]) stellt Mannit als Nebenprodukt der Milchsäuredarstellung her. Dass bei der Milchsäuregährung des aus Rohrzucker dargestellten Invertzuckers u. a. Produkten auch Mannit entstehe, ist bereits früher beobachtet worden. Ueberrascht wurde der Verf. aber durch die grosse Menge dieser Substanz, als er vor einiger Zeit durch Provisor Richter für das pharmaceutische Institut Milchsäure herstellen liess. Aus 3 Kilogrm. Rohrzucker, welche in gewöhnlicher Weise 3 Stunden lang mit 15 Grm. Weinsäure und 13 Liter Wasser unter Ersatz des verdunsteten Wassers erhitzt, dann nach 18stündigem Stehen in der Kälte mit $1^1/_2$ Kilogrm. Schlemmkreide und einer Emulsion aus 120 Grm. speckigem Käse und 3600 Grm. Milch versetzt waren, wurde nach 10tägigem Stehen in offener Schale im Brütofen bei 35—40°, weiter nach $^1/_2$stündigem Kochen mit 15 Grm. Aetzkalk, Coliren, Eindampfen, Krystallisiren etc. ein Gemenge von Calciumlactat etc. erhalten, welches nach der Zersetzung mit Schwefelsäure, Entfärbung mit Thierkohle und dem Eindampfen zur Syrupconsistenz so reichlich Mannit lieferte, dass fast die ganze Masse beim Erkalten erstarrte. Nachdem durch Wiederlösen in Wasser und Ausschütteln mit Aether etc. 319,5 Grm. syrupdicke Milchsäure gewonnen worden, wurden aus der wässrigen Flüssigkeit fast farblose Krystallisationen des Mannits erhalten, die nach Behandlung mit Thierkohle und mehrmaligem Umkrystallisiren blendend weiss waren. Die Menge des so erhaltenen Mannits betrug ca. 150 Grm., wobei aber bemerkt werden muss, dass ausserdem bei den Reinigungen etc. ein nicht ganz kleiner Bruchtheil der Substanz verloren worden war. — Dragendorff[3]) empfiehlt die Darstellung von Theobromin aus

1) Herran und Morel, Bullet. de la soc. chim. 1878 XXX p. 428.
2) Dragendorff, Archiv der Pharm. (3) XV p. 47 und 54; Chem. Centralbl. 1879 p. 580.
3) Dragendorff, Archiv der Pharm. 1878 213 p. 1; Dingl. Journ. 229 p. 486.

Cacaoschalen. 4,5 Kilogrm. Schalen gaben ihm (auf dem allbekannten nassen Wege) 13,5 Grm. Theobromin. — Nach Eugen Serullas[1]) erhält man aus Hafer eine der Vanille ähnlich riechende Substanz, wenn man Haferkleie, ein bei der Griesfabrikation fallendes Nebenprodukt, extrahirt, etwa in der Weise, wie sie zur Gewinnung von Populin befolgt wird. Der so zunächst vollkommen geruchlose Körper geht, wenn er in wässeriger Lösung einer Oxydation unterworfen wird, in eine der Vanille ähnlich riechende Substanz über, die dem Wasser mit Aether entzogen und weiter gereinigt werden kann. Der Verf. bezeichnet sie mit dem Namen Avenëin. — A. Peltz[2]) hat den indischen Hanf *(Cannabis indica)* untersucht und will gefunden haben, dass das wirksame Princip darin Nicotin sei. — J. de Montgolfier[3]) stellte Versuche an über den Patchoulicampher. Aus dem Patchouliöl scheiden sich mit der Zeit Krystalle aus, welche unter vorstehendem Namen bekannt sind. Diese sind regelmässige hexagonale Prismen oder Pyramiden. Dünne Schnitte derselben senkrecht zur Axe zeigen unter dem Mikroskope Polarisationserscheinungen, welche Verf. genau beschreibt, der Campher schmilzt bei 59° und kann dann lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben. Nach Gal hat er die Zusammensetzung $C_{15}H_{28}O$ und der hiervon derivirende Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{28}$. Nach dem Verf. entspricht die Zusammensetzung der Formel $C_{15}H_{26}O$ und der Patchoulicampher gehört demnach dem Typus der Hydrate an, welche von den Kohlenwasserstoffen $(C_5H_8)n$ deriviren. Auf das Verhalten des Körpers zu Salzsäure und Salpetersäure sei hiermit verwiesen. — Fileti[4]) wies nach, dass das Bittermandelöl das Nitril $C_6H_5CH\left\{\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}\right\}$ enthalte. —

Seife.

Ad. George[5]) (in Marseille) verbessert die Seifenfabrikation dadurch, dass er den Verseifungkessel in ein Dampfbad setzt und ausserdem Dampfröhren ins Innere des Kessels legt. J. Br. Mackey und John Sellers[6]) (in London) setzen der Seife, wenn dieselbe sich setzt und anfängt sich abzukühlen, gepulvertes Kaliumchlorat zu.

1) Eugen Serullas, Monit. scientif. 1878 p. 126; Bullet. de la soc. chim. 1878 XXX Nr. 11 p. 527; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 47.

2) A. Peltz, Pharmac. Zeitschrift für Russland XV p. 705; Archiv der Pharm. 1877 VIII 2 p. 189.

3) J. de Montgolfier, Compt. rend. LXXXIV p. 88; Monit. scientif. 1877 Nr. 422 p. 186; Chemic. News 1877 XXXV Nr. 896 p. 44; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1877 p. 234.

4) Atti della R. Accademia dei Lincei 1879 Fasic. I; Chemic. News 1879 XL Nr. 1030 p. 90.

5) Ad. George, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 309.

6) J. Br. Mackey und John Sellers, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 309; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 90; Dingl. Journ. 232 p. 550.

von dem sie annehmen, dass es beim Lösen in Wasser, also beim Gebrauch der Seife, Sauerstoff abgebe (!!), der die Reinigung befördere. Die besten Resultate wollen sie durch einen Zusatz von 7 Th. Kaliumchlorat auf 112 Th. Seife erhalten haben. Mit anderen Zusätzen glauben Ch. Banks Cooper und Chr. W. Smith[1]) (in Birmingham) die Seife zu verbessern, besonders dieselbe desinficirend zu machen, indem sie geschmolzener, harter Seife eine alkoholische oder Terpentinöl-Lösung von Campher und ferner gepulvertes Ammoniumcarbonat (1—5 Proc.), sowie 10 Proc. Borax in gesättigter Lösung einverleiben. Weicher Seife geben sie einen (längst bekannten) Zusatz von Theer in Holzgeist gelöst. —

J. Hilgers[2]) (in Rheinbrohl) stellt (D. R. P. Nr. 4357 vom 12. März 1878) schwimmende Seife (Badeseife) dar, indem er in dieselbe ein passendes Stück Kork oder kleine Hohlräume einpresst.

In der von Skalweit[3]) herausgegebenen Monatsschrift „*Wider die Nahrungsfälscher*“ wird die Zusammensetzung einer Anzahl in neuerer Zeit angepriesener Waschmittel wie folgt angegeben:

Englischer Waschkrystall (Analyse von Teuchert) 1875:

Soda (verwittert) . . .	68,39 Proc.
schwefelsaures Natron .	22,37 „
Kochsalz	7,17 „
Unreinigkeiten . . .	2,09 „

Dasselbe (Analyse von Skalweit) 1874:

Soda	63,8 Proc.
schwefelsaures Natron .	9,2 „
Kochsalz	24,6 „
Unreinigkeiten . . .	2,4 „

Universal-Waschmittel von Henkel & Co. in Aachen (Analyse von Rich. Meyer):

Wasserglas	64,14 Proc.
Seife	1,08 „
Stärkemehl	1,30 „
Wasser	31,69 „
Unreinigkeiten . . .	1,79 „

Englisches Patent-Reinigungs-Krystall-Waschpulver von Guillaume Braszet & Co. (Analyse von Skalweit):

Soda	77,7 Proc.
schwefelsaures Natron .	21,9 „
Sand	0,4 „

Harper Twelwetrees & Sons Washing and Cleansing Crystal:

reine krystallisirte Soda	99,7 Proc.
Sand	0,3 „

Hudson's *Seifen-Extrakt* (analysirt von Skalweit):

gewöhnliche Seife	14,3 Proc.
„ Soda (wovon 55 Proc. Wasser) .	85,7 „

1) Ch. Banks Cooper und Chr. Smith, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 309; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 91; Dingl. Journ. 232 p. 550.

2) J. Hilgers, Dingl. Journ. 232 p. 550.

3) Skalweit, Wider die Nahrungsfälscher 1879; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 191.

Abgesehen von dem Universal-Waschmittel Henkel's, welches aus weiter nichts als eingedicktem Wasserglas besteht und dem nur etwas Stärkemehl und eine Spur Seife zugefügt ist, sind alle diese Waschmittel nichts als Soda, bald rein, bald verunreinigt. In dem einen sind alle gleichbedeutend: sie kosten das Mehrfache von dem, was die Soda im Handel kostet. —

Jul. Löwe[1]) (in Frankfurt a/M.) lieferte Beiträge zur Analyse der Seife[2]). Zur Ermittlung der normalen Bestandtheile der Seifen — wie Wasser, Fett und Alkali — ist eine ziemliche Anzahl von Methoden in Vorschlag gekommen und erlangt man nach deren Anwendung meist ein vollständig befriedigendes Bild über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der der Untersuchung vorliegenden Seifenproben. Kommen jedoch zu diesen genannten normalen Bestandtheilen der Seifen noch anormale hinzu, d. h. solche, welche eine richtig oder nach Regeln bereitete Seife nicht enthalten sollte, wie grössere Mengen freier Lauge, unverseiftes Fett, Glycerin oder gar als Füllung absichtlich zugesetzte Stoffe, wie Kartoffelmehl, Knochenmehl, Gyps, Wasserglas, Soda, Kreide, Kieselerde, Schwerspath und dergleichen Beimischungen mehr, so ist die qualitative und namentlich die quantitative Untersuchung in manchen Fällen minder einfach. Ist es auch nicht möglich, einen Untersuchungsgang für diesen Zweck zu entwerfen, der allen möglichen Arten der Verfälschung Rechnung trägt, und bleibt somit hier dem Nachdenken des untersuchenden Analytikers immer noch ein weiter Spielraum offen, so ist die nachstehende Mittheilung doch immerhin als Anhalt bei derartigen in neuerer Zeit öfters wol vorkommenden Untersuchungen. Erreicht man nach ihr auch keine im wissenschaftlichen Sinne absolut genaue Resultate, so sind die Ergebnisse nach des Verf.'s Prüfung doch immerhin soweit befriedigend, wie es für die Praxis in den allermeisten Fällen nur wünschenswerth erscheint.

Zur Bestimmung des *Wassergehaltes der Seifen*, welcher zur Controle bei der Zusammenstellung der gesammten Ergebnisse der Untersuchung dient und dessen genaue Ermittlung um so erforderlicher, weil gerade auf ihn ein hoher Gewichtsantheil der Seifen entfällt und den letzteren desshalb manche wasserbindende Substanzen absichtlich zugesetzt werden, schlägt man den bis jetzt üblichen und zuverlässigen Weg der Trocknung der Seifenproben bei 100—105° C. ein. Ungefähr 8—10 Grm. höchst fein geschabter Seife werden zu diesem Zwecke Anfangs nur bei 60—70° C. im Luftbade, später bei 100—105° C. so lange getrocknet, bis nach wiederholten Wägungen keine Gewichtsabnahme mehr bei der Probe eintritt. Die vorausgehende Trocknung

---

1) Jul. Löwe, Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a/M. 1877/78 p. 58.

2) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 79; 1856 p. 142; 1859 p. 218; 1860 p. 248; 1865 p. 321; 1867 p. 331, 332; 1868 p. 359; 1869 p. 312; 1871 p. 649; 1875 p. 649.

unter 100° C. ist desshalb erforderlich, weil wasserreiche Seifen leicht in's Schmelzen kommen und zusammenbacken, wodurch die fernere Austrocknung sehr erschwert und verzögert wird. Auch tritt dieser genannte Umstand der weiteren Behandlung der Proben hinderlich entgegen. Steht zu vermuthen, dass die Seifenprobe *Aetzalkalilauge* enthält, so muss die Trocknung derselben in einer kohlensäurefreien Atmosphäre bis zur constanten Wägung stattfinden. Da diese Trocknung in einer an Kohlensäure freien Atmosphäre immer schon etwas complicirte Einrichtungen erforderlich macht, so kann man die Menge des freien Alkalis in der Seifenprobe in *der* Art vor der Operation des Trocknens ermitteln, dass man die geschabte und gewogene Seifenprobe erst auf einem Uhrglase in einem mit trockener Kohlensäure gefüllten und verschliessbaren Cylinder für einige Zeit aufstellt und dann aus der Gewichtszunahme an Kohlensäure die Menge des kaustischen Alkalis berechnet. Es wäre bei Annahme der Bildung von Bicarbonat allerdings hier eine zu hohe Gewichtszunahme und somit ein grösserer Procentsatz an Aetzalkali zu befürchten; allein die Versuche ergaben bei nicht zu langem Verweilen der Probe in Kohlensäure ganz übereinstimmende Resultate. Zieht man die Trocknung in einer Atmosphäre frei von Kohlensäure in diesem Falle vor, so kann man das freie Alkali auch auf anderem Wege, wie später folgen wird, nicht minder genau ermitteln. Steht zu vermuthen, dass die Seifenprobe *unverseiftes Fett* enthält, so wird vor der weiteren Behandlung der getrockneten Menge mit derselben auf folgende Art zu verfahren sein: Man schüttet den getrockneten Antheil von dem Uhrglase in ein mehr hohes, gut zu bedeckendes Becherglas, oder giebt das Uhrglas sammt Inhalt in das Becherglas, wenn einzelne Theile nach der Trocknung fester an ihm haften sollten, und übergiesst die getrocknete Probe hier mit Benzin oder mit Petroleumäther nach der Methode von Perutz. Im Wasserbade wird darauf gelinde erwärmt und nach der Klärung das Lösungsmittel in ein gewogenes Kölbchen decantirt. Lässt sich das Abgiessen nicht vollständig erreichen, so filtrirt man durch ein gewogenes Filter, welches später für die weingeistige Lösung der Seife benutzt wird. Man wiederholt die Operation der Extraktion mit Benzin oder Petroleumäther zwei bis drei Mal, destillirt die gesammelten Filtrate ab, trocknet den Rückstand des Kölbchens bei 108° C. im Kochsalzbade aus und bestimmt darauf die Gewichtszunahme des Kölbchens, wonach sich die Menge der freien Fette ergiebt und auf Procente berechnen lässt. Beide genannte Lösungsmittel nehmen aus der Seife nur das freie Fett auf, während die anderen Bestandtheile der Probe intakt bleiben. Um Täuschungen in der Menge des freien Fettes zu vermeiden, ist es nothwendig, dass beide Lösungsmittel vollständig rein sind. Das Benzin muss bei 80—86° C. frisch abdestillirt sein und der Petroleumäther — in einer Probe — ohne einen Rückstand zu lassen, verdunsten. Die auf diese Weise von freiem Fette erschöpfte Seifenprobe übergiesst man mit ungefähr der

8—10fachen Menge Alkohol von 90 Proc. und erwärmt bis auf 40 bis 50° C. im Wasserbade. Das fettsaure, wie das kaustische Alkali nebst Glycerin lösen sich in dem bis zur genannten Temperatur erwärmten Alkohol leicht auf, während Soda, Kartoffel- und Knochenmehl, Kreide, Schwerspath, Wasserglas und andere mineralische Zusätze ungelöst zurückbleiben. Man filtrirt das Gelöste von dem Ungelösten warm ab, sammelt den in Weingeist unlöslichen Rückstand auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter (oder auf dem obigen beim Benzin oder Petroleumäther benützten Filter) und wäscht mit heissem Weingeist Becherglas und Filter gut aus. Der Filterinhalt wird bei 100° C. getrocknet und gewogen. Seine Gewichtsmenge giebt schon annähernden Aufschluss, ob absichtliche Zusätze zur Erschwerung des Gewichtes stattgefunden. Bei den besseren Hausseifen bleibt nur ein Rückstand im Gewichte von höchstens 1—1½ Proc., der meistens nur aus Soda besteht. Die weitere Prüfung desselben soll später angegeben werden. Auf die Oberfläche des weingeistigen Filtrates der Seifenlösung leitet man in der Wärme einen mässigen Strom gut gewaschener Kohlensäure [1]). Das kaustische Alkali verwandelt sich hierdurch in in Weingeist unlösliches kohlensaures Natrium und scheidet sich in Kürze unter Trübung der Flüssigkeit aus. Man lässt das Becherglas bedeckt einige Zeit stehen bis Klärung eingetreten, erwärmt darauf im Wasserbade, filtrirt ab und wäscht das Filter gut mit warmem Weingeist aus. Den Inhalt des abgetrockneten Filters, wie die kleinen Mengen des Soda, welche in Folge der Fällung an den Wänden des Becherglases haften, löst man in destillirtem Wasser und titrirt mit Normalschwefelsäure oder saturirt mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmt durch Abdampfen und Glühen die Menge des restirenden schwefelsauren Natriums, und dergleichen Methoden mehr, aus welchen gefundenen Daten, je nach dem hierzu in Anwendung gekommenen Verfahren, sich die frühere Menge des in der Probe enthaltenen freien Alkalis berechnen lässt.

Das von der Sodafällung getrennte zweite weingeistige Filtrat wird mit mehreren hinreichenden Tropfen mit Weingeist verdünnter Schwefelsäure unter gutem Umrühren versetzt, solange noch Trübung eintritt und dann zur Klärung von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Natrium einige Stunden der Ruhe überlassen. Das ausgeschiedene Salz wird dann auf einem getrockneten und gewogenen Filter vollständig gesammelt, gut mit Weingeist abgewaschen und darauf bei 110° C. getrocknet und gewogen. Aus seiner ermittelten Gewichtsmenge berechnet man die Procentmenge des mit der Fettsäure verbunden gewesenen Alkalis. Die Menge des Fettgehaltes ergiebt sich später aus dem Gewichtsverluste, berechnet auf 100 Theilen. Man kann jedoch die Menge des Fettes auch aus dem mit Schwefelsäure

---

1) C. Morfit bediente sich zur Ermittelung des freien Alkalis desselben Verfahrens.

versetzten Filtrate ermitteln, sobald man dasselbe unter Wasserzusatz in einer Platinschaale bei mässiger Wärme im Wasserbade verdampft bis aller Weingeist entfernt ist, wobei das Fett ausschmilzt und nach dem Erkalten erstarrt. Darauf wird die saure Lösung von dem Fette mittelst eines kleinen Filters abfiltrirt und Filter und Schaale mit kaltem Wasser hinreichend abgewaschen. Das Filter kommt dann in die Schaale zurück und wird hier im Wasserbade gut ausgetrocknet. Mittelst Weingeist oder Aether, Schwefelkohlenstoff und dergleichen löst man hier das Fett wieder auf, filtrirt in ein gewogenes Kölbchen, destillirt das Lösungsmittel ab, trocknet den Rückstand bei 105° C. und ermittelt sein Gewicht, wonach sich der Procentgehalt berechnen lässt. Man kann auch die *Menge des Fettes* nach der Methode von Heeren[1]) durch Umschmelzen mit einer gewogenen Quantität Wachs ermitteln, oder durch Zersetzen einer neuen hierzu abgewogenen Probé mittelst säurehaltigem Wasser und Ausschütteln mit Aether und dergleichen, wie viele solche Methoden zur Bestimmung des Fettes bei normalen Seifen von Anderen in Vorschlag gebracht worden sind. Enthält die Seife mineralische Zusätze, so lässt sich die Methode zur Bestimmung des Fettes aus der ursprünglichen Probe nicht durch Zersetzen mit Säuren und Umschmelzen gut ausführen, da sich die Beimischungen dem erstarrenden Fettkuchen immer leicht anhängen und dessen Gewicht somit leicht erhöhen. In solchem Falle führt die Ausschüttlung mittelst der das Fett verflüssigenden Lösungsmittel sicherer zum Ziele, wennschon sie auch etwas umständlicher ist. Zum Nachweise der *Gegenwart des Glycerins* oder zu dessen Gewichtsbestimmung ist ebenfalls die obige saure Lösung nach Entfernung des Fettgehaltes, sei es nun nach dieser oder jener Methode, weiter zu berücksichtigen, denn dieses löst sich anfänglich mit der Seifenverbindung in Weingeist und bleibt nach allen mit der Lösung vorgenommenen Operationen verflüssigt. Das Glycerin wird somit nach dem oben angegebenen Verfahren in der schwefelsäurehaltigen, vom Fette mittelst Filtration getrennten Lösung enthalten sein. Zu seiner Gewichtsermittlung giebt man in das saure Filtrat so lange Bariumcarbonat in schwachem Ueberschusse, bis alle freie Säure gesättigt, erwärmt einige Zeit im Wasserbade, damit sich die Flüssigkeit besser klärt und filtrirt, darauf, und nach gutem Auswaschen wird das gesammte Filtrat im Wasserbade zur Consistenz abgedampft. Bei Gegenwart von Glycerin findet sich dasselbe in diesem Rückstande. Derselbe wird zur Aufnahme des Glycerins mit einer Mischung aus gleichen Volumtheilen Alkohol und Aether erschöpft, worauf man die Lösung in einer Platinschaale bei mässiger Wärme verdunsten lässt und den Rückstand im Luftbade nicht über 100° C. austrocknet und darauf wiegt.

Nach vorstehenden Angaben wäre somit das Wasser, das freie

1) Jahresbericht 1855 p. 77.

Alkali und Fett, die fettsaure Verbindung und das Glycerin zu bestimmen. Einen Vortheil, den die weingeistige Extraktion der Seifen in diesem Falle bietet, ist unzweifelhaft der, dass sie die fremden Beimischungen, wenn solche überhaupt vorhanden, ganz unangegriffen lässt, wodurch sie ihrer Natur nach viel einfacher zu ermitteln sind. Es werden wol nie alle genannten Verunreinigungen oder absichtliche Beimischungen zugleich in *einer* Seifensorte vorkommen, sondern nur wenige von ihnen werden sich bald in grösserer, bald in geringerer Menge beigesellt finden.

Was den in Alkohol unlöslichen Rückstand betrifft, so wäscht man den gewogenen Inhalt des Filters so lange mit kaltem Wasser aus, bis das aufgefangene Filtrat genau 60 Cubikcentim. beträgt. Das Wasser wird aus dem Filter mit Weingeist verdrängt und letzteres darauf bei 100° C. getrocknet und gewogen. Sein Gewichtsverlust ergiebt die Menge der in Lösung gegangenen Stoffe und dient zur Controle für deren Bestimmung. Zur Lösung können gekommen sein: Soda, Chlornatrium, schwefelsaures Natrium und Wasserglas. In 15 Cubikcentim. des 60 Cubikcentim. betragenden Filtrates bestimmt man die Menge der durch Säuren entwichenen Kohlensäure und berechnet daraus die Menge des kohlensauren Natriums. Besteht der nach qualitativer Vorprüfung in Lösung gegangene Theil nur aus kohlensaurem Natrium, so ergiebt der Gewichtsverlust des Filters schon dessen Menge an; oder nur bei Gegenwart von schwefelsaurem Natrium und Chlornatrium und Abwesenheit von Wasserglas titrirt man die 15 Cubikcentim. mit Normalschwefelsäure. In weiteren 15 Cubikcentim. bestimmt man das Chlornatrium mittelst Silberlösung; das schwefelsaure Natrium mittelst Chlorbariumlösung in weiteren 15 Cubikcentim. Die letzten 15 Cubikcentim. säuert man mit Salzsäure an, dampft ab und bestimmt nach bekanntem Verfahren die Menge der Kieselsäure, dessen Natriumgehalt sich bei der Zusammenstellung als Rest ergiebt. Andere Methoden zur Ermittlung angeführter in Lösung gegangener Körper sind natürlich nicht ausgeschlossen und Verf. führt die vorstehenden auch nur des allgemeinen Ganges wegen an, ohne damit bessere oder bequemere Verfahrungsarten in dem einen oder anderen speciellen Falle ausschliessen zu wollen. Einen kleinen Theil des mit kaltem Wasser erschöpften Filterrückstandes bringt man unter das Mikroskop und sieht bei mässiger Vergrösserung, ob sich Stärkemehlkörner von Kartoffelmehl oder Stärke zu erkennen geben. Ein Tropfen Jodlösung zu dieser mikroskopischen Probe wird die Beobachtung unterstützen.

Man sagt gewöhnlich, ein Zusatz von Kartoffelmehl erhöhe den Wassergehalt der Seife. Dem Verf. ist ein Mehlbefund nur einmal bei solchen Untersuchungen vorgekommen; allein der Mehlzusatz war hier procentisch so ein geringer, dass der beabsichtigte Zweck durch ihn sicher nicht erreicht war. Besteht der Rückstand ausschliesslich aus Kartoffelmehl, so ist dessen Menge schon gegeben durch den Gewichts-

verlust des Filters nach dessen Behandlung mit kaltem Wasser zur Entfernung der Soda, des Kochsalzes etc. Enthält der Filterrückstand ausser dem Kartoffelmehl noch Knochenmehl oder Schwerspath, so dürfte es genügen, durch Ausglühen der Masse das Mehl aus dem Gewichtsverluste zu bestimmen. Eine Ueberführung des Mehls in Zucker durch Kochen mit säurehaltigem Wasser und Titriren mit Kupferlösung möchte nur in besonderen Fällen nothwendig erscheinen. Bei Gegenwart von Mehl und Kreide liesse sich die letztere durch Behandeln des Rückstandes mit ganz verdünntem Essig oder Salzsäure entfernen und in der Lösung als Calciumoxalat fällen und als kohlensaures Calcium wieder bestimmen. Die Trennung des Schwerspathes von Knochenmehl oder Kreide bietet keine Schwierigkeit und ebenso wenig die qualitative Erkennung beider oder aller drei neben einander, da der Schwerspath durch seine Unlöslichkeit in Säuren schon vollständig charakterisirt ist. —

Literatur.

1) Die chemische Industrie. Monatsschrift, herausg. vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Red. von Dr. Emil Jacobsen. 1. Jahrg. 1878. Mit 11 Tafeln. II. Jahrg. 1879. Mit Tafeln u. Abbildungen. Berlin. Jul. Springer.

Bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung in München 1877 fand von Repräsentanten der chemischen Fabrikindustrie des deutschen Reiches eine Besprechung statt über die vielfach empfundene Nothwendigkeit einer einheitlichen Vertretung ihrer gemeinsamen Interessen. Man war darüber einig, dass eine solche Vertretung, die den staatlichen Behörden und den parlamentarischen Körperschaften gewissermaassen als officielles Organ der deutschen chemischen Industrie gegenüberstehe, nicht allein mit erheblich grösserer Autorität und weit besserer Aussicht auf Erfolg die Bedürfnisse und Beschwerden der Fabrikanten erkennen und wahrnehmen könne, als dies irgend ein Einzelner zu thun im Stande sei, sondern dass eine derartige Organisation auch nach Innen auf die Entwickelung der Industrie selbst den besten Einfluss ausüben müsse. Der gegenseitige Austausch gewonnener Erfahrungen, die gemeinsame Abwehr aller das Ansehen der deutschen chemischen Industrie gefährdenden Erscheinungen, die tendenzlose Erörterung specieller Fragen aus den Gebieten des Zoll- und Steuerwesens, der Eisenbahntarife, der polizeilichen und gesetzlichen Beschränkungen des chemischen Gewerbebetriebes u. a. m. stellten eine Fülle von Aufgaben und boten ein weites Feld fruchtbringender Thätigkeit. Die in München aufgetauchten Ideen fanden den lebhaftesten Anklang und nach kurzer Zeit constituirte sich „ein Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands“. Zur Erreichung dieses Zweckes wirkt nun der Verein u. a. auch durch Herausgabe einer Zeitschrift zur Erörterung wirthschaftlicher und wissenschaftlicher Fragen und Berichterstattung über die Ergebnisse auf allen Gebieten der Forschung innerhalb der chemischen Technologie und des Patentwesens. Die Redaktion der Zeitschrift wurde dem durch die Herausgabe des „Repertoriums“ und als Mitherausgeber der weit verbreiteten „Industrieblätter“ vortheilhaft bekannten Emil Jacobsen in Berlin anvertraut. Die vorliegenden zwei ersten Jahrgänge der Zeitschrift zeigen in erfreulichster Weise die grosse Betheiligung aller Interessenten an dem Gedeihen des Vereins und seines Organs, dessen Gründung durch das Spiel des Zufalls in eine

Epoche, die der wirthschaftlichen Reformen in der Tariffrage, gefallen, wie sie nicht passender hätte sein können. Die Zeitschrift bringt eine grosse Anzahl von Originalarbeiten von angesehenen Fachmännern über chemisch-technologisch und wirthschaftlich wichtige Zeitfragen (z. B. über den gegenwärtigen Stand der Spiritusbesteuerung in Deutschland und dessen Einfluss auf die chemische Industrie, über die Denaturirung des zur Essigfabrikation bestimmten Spiritus, über die Sodaindustrie, über die Ultramarinfabrikation, über die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen, über die Beschädigung der Vegetation durch saure Gase, die Reichstagsdebatten über die Zölle für Chemikalien, die interessanten Berichte über die Verhandlungen der Fachabtheilung für Patentwesen, über den Bildungsgang der technischen Chemiker), kritische Auszüge aus den wichtigeren Patentschriften und Abhandlungen aus den technischen Zeitschriften, ziemlich vollständige und systematisch geordnete Uebersichten der Patentlisten der hauptsächlichsten Culturstaaten und reichlich mercantile Notizen. Die Redaktion hat ihre schwierige Aufgabe in anerkennenswerther und höchst gewissenhafter Weise gelöst, die Verlagsbuchhandlung durch geschmackvolle Ausstattung dem gediegenen Inhalt eine würdige Form gegeben und so eine Harmonie hervorgerufen, die auch auf den Nichtfachmann den günstigsten Eindruck macht. Referent glaubt nicht zu weit zu gehen, wenn er durch die Gründung des Vereines und seines Organes die Morgendämmerung eines neuen Tages heranziehen sieht, der mit der Zeit der gegenwärtig wahrlich nicht auf Rosen gebetteten chemischen Industrie des deutschen Reiches zum Segen und der deutschen Gesammtindustrie zur Freude gereichen werde. R. W.

2) **Jahresberichte der Fabriken-Inspektoren** für das Jahr 1877. Veröffentlicht auf Anordnung des Ministers für Handel, Gewerbe u. öffentl. Arbeiten. Berlin 1878. Kortkampf.

Enthält die Berichte folgender Fabrikinspektoren: 1) für Berlin und Charlottenburg nebst den Kreisen Niederbarnim und Teltow; 2) für die Provinz Preussen; 3) für den Regierungsbezirk Frankfurt a/O.; 4) für die Bezirke Stettin, Stralsund, Köslin; 5) die Bezirke Breslau und Liegnitz; 6) den Bezirk Oppeln; 7) die Provinz Sachsen; 8) die Provinz Hannover; 9) den Bezirk Kassel; 10) den Bezirk Wiesbaden; 11) die Provinz Westfalen; 12) den Bezirk Düsseldorf; 13) die Bezirke Köln, Koblenz, Trier; 14) für den Bezirk Aachen. Für diesen letzteren ist nur eine tabellarische Nachweisung über die revidirten gewerblichen Anlagen in ihren verschiedenen Kategorien nach ihrer Arbeiterzahl in drei Altersstufen und die Motoren gegeben; für die anderen 11 Inspektionsbezirke sind die Berichte auf dem Schema getheilt: Allgemeines, jugendliche Arbeiter, Sicherung der Arbeiter gegen Gefahren für Leben und Gesundheit, genehmigungspflichtige Anlagen, Arbeiterverhältnisse und Anderes. Die Berichte sind natürlich von ungleichem Werth, aber in ihrer Gesammtheit ausnehmend instruktiv, mit einer Masse von Beobachtungen und Thatsachen. Der Hauptfehler dieser amtlichen Veröffentlichung ist ihr viel zu hoher Preis von Mk. 7,20, der sich zum Theil durch die unnöthig luxuriöse Ausstattung erklärt, aber keineswegs entschuldigen lässt. Derartige gemeinnützige Aktenstücke müssen bei angemessen sparsamer Herstellung unter dem Kostenpreise weiteren Kreisen zugänglich gemacht werden.

3) **Bericht über die wissenschaftlichen Apparate** auf der Londoner internationalen Ausstellung im Jahre 1876, den Herren Dr. Achenbach, k. Min. d. Handels u. d. Gewerbe, u. Dr. Falk, k. Min. d. geistl. etc. Angelegenheiten gewidmet, erstattet von den Herren Abbe, Biedermann etc., und herausg. von A. W. Hofmann, Vorsitzendem etc. Mit in

den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig, 1878. Vieweg & Sohn.

Bekanntlich fand im South Kensington Museum in London im Laufe des Sommers 1876 eine internationale Ausstellung wissenschaftlicher Apparate statt, die von allen Culturstaaten reichlich beschickt wurde. Wie sich herausgestellt hat, war die Ausstellung besonders interessant durch die Fülle von Apparaten, welche für die Entwickelungsgeschichte der Wissenschaft (dieses Wort selbstverständlich im Sinne der französischen und englischen *science* genommen) sich bedeutungsvoll erwiesen. Die königl. preussische Regierung, resp. die beiden Minister des Handels und der Gewerbe, ferner der Unterrichtsminister, die Tragweite der Londoner Ausstellung für den technischen Unterricht mit scharfem Blick erkennend, haben eine Anzahl hervorragender Vertreter der Naturwissenschaften und der Mechanik an den preussischen Universitäten und höheren technischen Lehranstalten, sowie an der reichsländischen Hochschule nach England gesandt, um die Ausstellung in Kensington eingehend zu studiren. Die Frucht dieser Studien liegt nun, im Auftrage der Minister durch A. W. Hofmann in Berlin herausgegeben, in der ersten Abtheilung eines umfassenden Berichtes vor. Die Durchsicht dieses Berichtes lehrt sofort, dass es sich hier nicht um einen Ausstellungsbericht im gewöhnlichen Sinne, sondern um eine eminente wissenschaftliche Leistung handelt, die für alle Zeiten einen hohen Werth behalten wird. Besonders eingehend und gründlich ist das Referat E. Gerland's über die auf der Ausstellung befindlichen historisch merkwürdigen Apparate, die sich zerstreut in öffentlichen Anstalten oder wenig zugänglich im Privatbesitz befinden. Durch diesen vortrefflichen Bericht wird dem Leser die Entwickelung der einzelnen Zweige der beobachtenden und experimentirenden Naturwissenschaft in einer Weise vor Augen geführt, wie dies bis dahin noch nicht geschehen ist. Die übrigen Berichte über die Apparate zum Studium der Arithmetik, der Geometrie, die Instrumente für höhere Geodäsie, für Meteorologie, für Kinematik (wobei der klassischen Arbeiten F. Reuleaux's in anerkennendster Weise gedacht ist), für Akustik, für Optik, für die Wärmelehre, für die Mikroskopie sind nicht minder sorgfältig und mit sichtlicher Liebe zur Sache ausgearbeitet, so dass das Werk, soweit es bis jetzt vorliegt, nicht nur als ein Supplement zu allen Specialwerken über die einzelnen Zweige der Naturwissenschaften zu dienen bestimmt ist, sondern auch eine belehrende und zugleich eine unterhaltende Lektüre für jeden Gebildeten bietet, welcher für die Entfaltungsgeschichte der ersten aller Grossmächte, der Naturwissenschaften, Interesse hegt. R. W.

4) Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. Eine Anleitung zur Prüfung und Werthbestimmung der im gesammten Gewerbewesen oder der Hauswirthschaft vorkommenden und zur chemischen Untersuchung geeigneter Natur- und Kunsterzeugnisse. *Fünfte* Auflage. Nach Emil Kopp's Tode ergänzt und bearbeitet von Carl Stahlschmidt (Prof. der chem. Technologie am Polytechnikum in Aachen). *Erste Abthlg.* Mit 65 Holzschn. *Zweite Abthlg.* Mit 131 Holzschn. Leipzig 1879. Arthur Felix.

Von dem weit verbreiteten und jedem Chemiker geradezu unentbehrlichen Bolley's Handbuche der technisch-chemischen Untersuchungen (vgl. Jahresbericht 1874 p. 499; 1876 p. 614) ist abermals eine neue Auflage nöthig geworden, deren Bearbeitung in die Hände C. Stahlschmidt's gegeben ist. Die Durchsicht der vorliegenden *beiden* Abtheilungen liefert den Beweis, dass der Bearbeiter der neuen Auflage seine Aufgabe, das Buch bis auf die neueste Zeit zu ergänzen, Veraltetes und Unzuverlässiges auszuscheiden und alle

neueren Untersuchungsmethoden, die sich in der Praxis bewährt haben, aufzunehmen, mit grosser Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit nachgekommen ist. Bei der grossen Beliebtheit, welcher das ausgezeichnete Buch in Deutschland sowie im Auslande sich erfreut, ist jede weitere Empfehlung unserseits überflüssig. *βδ.*

5) Hugo Blümner, Technologie und Terminologie der Gewerbe und Künste bei Griechen und Römern. I. und II. Band. Leipzig 1874—1879.

Ein werthvoller Beitrag zur Geschichte des Gewerbewesens bei den Griechen und Römern, welcher den Freunden des Jahresberichtes angelegentlich empfohlen sei. Der I. Theil umfasst die Bereitung des Brotes und die Mehlfabrikation (die prächtige Arbeit von Moritz Rühlmann über die Mehlbereitung der Alten in seiner „Allgemeinen Maschinenlehre“ hat wol der Verf. nicht gekannt?), die Verarbeitung der Gespinnstfasern (Flachs, Baumwolle, Hanf, Seide, Schafwolle), die Färberei (namentlich ausführlich die Purpurfärberei), die Verarbeitung der Thierhäute (Gerberei, Leimsiederei), die Fabrikation geflochtener Waaren, des Papieres und der Schreibmaterialien (in Wattenbach's Schriftwesen und in H. Müller's Arbeit über die Papierrohstoffe, Braunschweig 1875 mit grösserer Ausführlichkeit und mehr Sachkenntniss dargestellt) und die Fabrikation der Oele und Salben. Der II. Theil beschäftigt sich mit der Arbeit in Thon, Wachs und anderen weichen Stoffen (die Keramik der Alten scheint dem Referenten der gelungenste Abschnitt des ganzen Werkes zu sein und ergänzt hier und da das entsprechende Kapitel in Gottfried Semper's Stil), die Arbeit in harten Stoffen, die Verarbeitung des Holzes, die Arbeiten in Horn, Knochen, Elfenbein, Schildpatt, Korallen, Perlen, Bernstein, und schliesst mit der Fabrikation der musikalischen Instrumente. Der *dritte* Band, der in einigen Jahren erscheinen soll, wird die gesammte Metalltechnik, incl. Bergbau und Hüttenkunde, und die Malerei enthalten.

6) Grundriss der chemischen Technologie von Jul. Post. Zweite Hälfte: Fabrikation der Endprodukte. Mit 44 Holzstichen, 4 Uebersichtskarten, 8 Holzstichtafeln u. 2 Tafeln in Steindruck. Berlin 1879. Robert Oppenheim.

Von dem vorzüglichen Werke, über dessen *erste* Hälfte bereits Jahresbericht 1876 p. 614 referirt wurde, liegt nun die zweite Hälfte vor. Das Buch ist so allgemein verbreitet und geschätzt, dass es überflüssig erscheint, noch ein Wort zu seiner Empfehlung an dieser Stelle zu sagen, sind ja die meisten Kapitel der vorliegenden Abtheilung von oder unter Mitwirkung von Specialisten und hervorragenden Fachmännern bearbeitet worden.

7) Grundriss der allgemeinen Waarenkunde. Zum Gebrauche für Handels- und Gewerbschulen so wie zum Selbstunterrichte entworfen von O. L. Erdmann. Zehnte vermehrte und verbesserte Auflage von Chr. Rud. König (Oberlehrer an der Realschule I. Ordnung in Leipzig). Mit 46 Holzschnitten und 1 Tafel. Leipzig 1880. Joh. Ambros. Barth.

Der vorliegende Grundriss der allgemeinen Waarenkunde, seit länger als einem Menschenalter als geschätzter Leitfaden beim Unterrichte in den Handels- und Gewerbeschulen Deutschlands eingeführt, erscheint nun bereits in der zehnten Auflage und wird auch in dieser neuen vielfach verbesserten und vermehrten Form seine Aufgabe erfüllen und sich neue Freunde erwerben. Er sei von uns aus bestens empfohlen. *ϑϱ.*

8) Der Zolltarif für Chemikalien. Vorschläge des Vorstandes des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands nebst den im Auftrage des Vorstandes von den ständigen Referenten erstatteten Gutachten. Berlin 1879. Jul. Springer.

Neben dem in Vorschlag gebrachten Tarif enthält die Schrift Gutachten von bleibendem Werth und zwar von Caro über Kohlentheerindustrie, von G. Fischer (in Höchst) über Leim und Gelatine, von H. Gericke über Spirituspräparate, von Krämer über Alkohol und organische Säuren, von H. Grüneberg über Potasche, Kalisalpeter, Ammonsulfat, von Reinhold Hoffmann über Ultramarin, von Martius über Mineralfarben, von Lampe über ätherische Oele, von Th. Oppler über Fette, von Schering über Chemikalien für die Photographie, über Zündwaaren von C. Buz in Augsburg.

9) Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe. Kurzer Bericht über die Fortschritte der chemischen Grossindustrie in Vierteljahrsheften. III. u. IV. Jahrgang. Unter Mitwirkung angesehener Technologen und Techniker, herausgegeben von Jul. Post. Berlin 1878 u. 1879. Robert Oppenheim.

10) Les progrès de l'industrie chimique à l'exposition universelle de Paris en 1878. Rapport présenté au conseil d'état de la République et Canton de Genève par F. Reverdin et E. Nölting. Genève 1879. H. Georg.

11) Gustav Engel, Rapport sur les produits chimiques à l'Exposition universelle de Paris 1878. Mulhouse 1879.

12) Technical Vocabulary English and German. Technisches Vocabular für technische Lehranstalten und zum Selbststudium für Studirende, Techniker und Industrielle. Von Dr. F. J. Wershoven (Lehrer an der k. Gewerbschule in Brieg). Mit einem Vorwort von A. v. Kaven (Geh. Regierungs- und Baurath, Direktor der technischen Hochschule in Aachen). Leipzig 1880. F. A. Brockhaus.

Ein überaus nützliches und zeitgemässes Unternehmen, das nicht nur ein unentbehrliches Hülfsmittel beim Studium der technischen Literatur, beim Besuch der internationalen Ausstellungen und auf Reisen im Ausland sein, sondern auch unsere jungen Techniker zum gründlichen Studium der drei internationalen Sprachen anspornen soll. Es sei den Fachgenossen angelegentlich empfohlen. — Bei einer neuen Auflage, die bei der Vortrefflichkeit des Buches gewiss bald nöthig werden dürfte, würde sich der Verf. den Dank des technischen Publikums erwerben, wenn er den Anhang erweiterte und ein recht vollständiges Verzeichniss der Vocabeln der Rohstoffe brächte. Die beschreibenden Kataloge der Weltausstellungen von Philadelphia (1876), Paris (1878), Sydney (1879) und Melbourne (1880), die des Kensington-Museums in London und des Conservatoire des arts et métiers in Paris enthalten das Material dazu in grosser Vollständigkeit.

13) Die explosiven Stoffe, ihre Geschichte, Fabrikation, Eigenschaften, Prüfung und praktische Anwendung in der

Sprengtechnik. Mit einem Anhange, enthaltend: Die Hilfsmittel der submarinen Sprengtechnik. Ein Handbuch für Fabrikanten und Verschleisser explosiver Stoffe, Chemiker und Techniker, Berg-, Eisenbahn- und Bau-Ingenieure, Steinbruchs- und Bergwerksbesitzer, Forst- und Landwirthe, sowie für die Ingenieur-Officiere des Landheeres und der Marine und zum Selbststudium. Nach den neuesten Erfahrungen bearbeitet von Fr. Böckmann, techn. Chemiker. Mit 31 Abbildungen. Wien 1879. Hartleben.

Ein vorzügliches Buch, das über alle einschlägigen Punkte sachgemässen Aufschluss giebt.

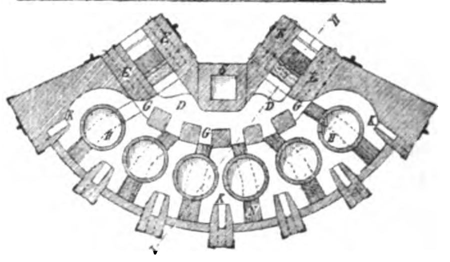
IV. Gruppe.

Glasfabrikation, Keramik, Cement und Gyps.

A. *Glasfabrikation.*

Von dem Ofen von Boëtius, speciell für die Glasindustrie bestimmt und nächst dem von Siemens der grössten Verbreitung in Deutschland sich erfreuend, ist eine mit Abbildungen versehene Beschreibung durch die „*Glashütte*“ [1]) veröffentlicht worden. Eben so liegt eine ausführliche Beschreibung von der Regenerativfeuerung von A. Pütsch [2]) (in Berlin) vor.

Fig. 36 und 37.



Rickmann [3]) (in London) construirte einen Glasschmelzofen, welcher, wie Fig. 36 und 37 zeigen, wieder zur Halbgasfeuerung zurückgreift. Die Kohlen werden durch die Oeffnung *F* in den Behälter *A* eingefüllt, vergasen in dem Generator *B*, während die gebildeten Koks auf dem steilen Roste *C* verbrennen. Zu beiden Seiten der Generatoren liegen Luftkanäle *E*. Die durch dieselben zugeführte heisse Luft mischt sich mit den aus den beiden Generatoren in den gemeinschaftlichen Verbrennungsraum *D* eintretenden Gasen, die Flamme schlägt durch die 6 Oeffnungen *G*, um-

1) Glashütte 1878 p. 33; Dingl. Journ. 232 p. 525.
2) Dingl. Journ. 232 p. 525.
3) Rickmann, Engineer 1878 XLV p. 457; Dingl. Journ. 223 p. 525.

spielt die 6 gedeckten Häfen *H*, worauf die Rauchgase durch die Kanäle *K* und den Sammelkanal *L* in den Schornstein *S* entweichen. Ein in der Glasfabrik von Pellat und Comp. in London befindlicher Ofen soll sehr befriedigend arbeiten; eine so gute Ausnutzung der Brennstoffe als durch Regenerativfeuerung kann mit demselben natürlich nicht erreicht werden. —

Verbesserungen im Glaskühlen liessen sich L. Ed. Albert und J. M. A. Weyer[1]) patentiren (E. P. Nr. 2824 vom 24. Juli 1877). Die Patentinhaber bringen die Gegenstände aus Glas, wenn sie kalt geworden sind, in pulverisirte feuerbeständige Körper, wie Thon, Gyps etc., oder in Flüssigkeiten, die eine hohe Temperatur ertragen, z. B. geschmolzenen Salpeter. Mit dieser Umhüllung werden die Gegenstände in einen gewöhnlichen Glasofen gebracht, auf 800° bis 1000° allmälig erhitzt, 4—6 Stunden so heiss gehalten und dann langsam wieder abgekühlt. Der ganze Process dauert für dickes Glas 24 Stunden, für dünnes 16—18 Stunden lang. Das so behandelte Glas soll Druck und Temperaturveränderungen besser als gewöhnliches ertragen. Lampencylinder sollen nicht springen und Champagnerflaschen einen Druck von 40—50 Atmospären aushalten, während sie sonst höchstens 30 vertragen. — R. Gottheil[2]) (in Berlin) liess sich einen Kühlofen patentiren. Die ihm zu Grunde liegende Kühlmethode besteht im Wesentlichen darin, dass die zu kühlenden Glasobjekte, wie sie von der Pfeife oder auch von der Form kommen, sofort auf erwärmte Metalluntersätze gebracht und durch Kapseln, die sich möglichst nahe an die Gestalt der Waare anschliessen, ohne dieselbe zu berühren, gegen jeden Luftzutritt geschützt werden. Ausserdem werden noch, um eine zu schnelle und dadurch ungleichmässige Abkühlung von starkwandigen Theilen der Waare zu vermeiden, denselben erwärmte starkwandige Metallstücke genähert, welche die zu schnelle Abkühlung der äusseren Schicht dieser stärker gehaltenen Theile der Glaswaare verhindern und eine gleichmässige Abkühlung der äusseren und inneren Schichten der starkwandigen Theile und dadurch deren grosse Haltbarkeit verursachen. — So gut dieses Verfahren ohne Frage ist, so wenig dürfte es sich doch für den Grossbetrieb eignen. Der Kühlofen für Hohlglas von E. F. W. Hirsch[3]) (in Radeberg bei Dresden) (D. R. P. Nr. 2081 vom 7. August 1877) besteht aus einem Kühlraum, in welchem ähnlich wie beim Kanalofen von Bock[4]) auf Schienen Wagen laufen. Die Wagen sind einfache eiserne Gestelle, auf denen die etwas nach hinten geneigten Kühlkästen stehen, welche mit der offenen Seite den Beschickungsöffnungen im Ofen gegenüber stehen, so dass sie leicht gefüllt

---

1) L. Ed. Albert und J. M. A. Weyer, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1878 Nr. 32 p. 253.
2) R. Gottheil, Dingl. Journ. 233 p. 219.
3) E. F. Hirsch, Sprechsaal 1879 Nr. 25 p. 235; Dingl. Journ. 233 p. 219.
4) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 734; 1876 p. 675; 1877 p. 549; 1878 p. 653.

werden können. Ist dies geschehen, so werden die an beiden Enden des Ofens befindlichen eisernen Schiebethüren geöffnet. Nun schiebt man den Wagen heraus, schliesst die gefüllten Kästen durch einfache Deckel, wie die auf dem Wagen stehenden Kästen zeigen, und lässt bis zum völligen Erkalten stehen. Inzwischen ist von der entgegengesetzten Seite des Ofens der leere Wagen eingeschoben, worauf die Schiebethüren wieder geschlossen werden. Das durch die Kanäle zugeführte Gas erhitzt beim Verbrennen die Kästen rasch auf die Temperatur, welche erforderlich ist, um die fertig geblasenen Gegenstände aufnehmen zu können. Während dieser Wagen gefüllt wird, wird der andere sich so weit abgekühlt haben, dass er entleert und wieder in den Ofen geschoben werden kann. —

Fr. Siemens[1]) beschrieb ein Schnellkühlverfahren für Glaswaaren. Alle bisher angewendeten Kühlverfahren für Glaswaaren leiden mehr oder weniger an dem Uebelstande, dass aus verschiedenen Gründen praktischer Art die Temperaturen der Kühlöfen, Töpfe oder Retorten niedriger gehalten werden, als erforderlich, um eine möglichst hohe Haltbarkeit der gekühlten Glasartikel erreichen zu können. Auch die zur Abkühlung erforderliche Zeit musste allgemein ungebührlich lange ausgedehnt werden, um nur einigermaassen haltbare Waare zu erzielen. Die gebräuchlichen Kühlapparate bestehen entweder in grossen Ofenräumen oder geheizten Kammern, in welche die Glaswaaren in möglichst grossen Massen aufeinander geschichtet werden; oder in sogenannten Kanalöfen oder anderen Ofeneinrichtungen, die mit Kühlwagen oder Kühltöpfen verschiedener Art besetzt sind und die zur Aufnahme der zu kühlenden Glasartikel dienen. Die erstere allgemeinere Form leidet an dem besondern Uebelstande, dass die Glaswaaren sich gegenseitig drücken, d. h. durch die darauf liegende Waare belastet werden und deswegen ihre Form verlieren, wenn die Temperatur des Kühlofens auf den erforderlich höhern Grad gebracht und erhalten würde; ferner an der langen Zeitdauer, welche nöthig ist, um eine so grosse Masse Glaswaaren gleichmässig und zwar ohne künstlichen Luftzug, der besonders schädlich wirkt und absolut vermieden werden muss, abzukühlen. Die Kühlwagen und Kühltöpfe dagegen würden bessere Resultate liefern können, wenn nicht bei den gebräuchlichen Verfahren besondere schädliche Einflüsse zur Geltung gelangten, welche die sich darbietenden Vortheile wieder illusorisch machten. Durch Versuche, welche sich sowohl auf die Glaskühlverfahren, wie auf die Glashärteverfahren beziehen, hat nun der Verf. constatirt, dass beide Verfahren gleichbedeutend und nach gleichen Principien eingerichtet werden sollten. Es ergiebt sich der allgemeine Grundsatz: je höher die Temperatur des zu kühlenden oder zu härtenden Gegenstandes ist, desto schneller kann die Abkühlung erfolgen, vorausgesetzt, dass dieselbe

1) Fr. Siemens, Glashütte 1879 Nr. 5 p. 66; 9 p. 225; Dingl. Journ. 233 p. 220; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 251.

gleichmässig vor sich geht, und um so widerstandsfähiger gegen Stoss, Druck und Temperaturwechsel wird der gekühlte oder gehärtete Gegenstand. Diesem Grundsatze hat Siemens sein neues in Deutschland patentirtes Kühlverfahren möglichst angepasst. Die Schwierigkeit liegt nur darin, dasselbe mit der erforderlichen Massenkühlung in Einklang zu bringen. Das vollkommenste Glaskühlverfahren müsste, wenn man den Kostenpunkt ausser Acht lassen könnte, etwa derart betrieben werden, dass jeder einzelne Artikel besonders für sich gekühlt wird. Dies liesse sich etwa in der Weise herstellen, dass man die fertige Waare einzeln in einen bis zu dem nöthigen Grade in einem Ofen erhitzten luftdichten Kühltopf oder Hülse derartig einhängt, dass dieselbe in keinem Punkte die Aussenwand des Topfes berührt. Dieser Kühltopf, welcher je nach Umständen aus Thon oder auch aus Eisenblech gebildet, aber inwendig mit vorspringenden Rändern versehen ist, um für den aufzunehmenden Glasgegenstand als Distanzmittel zu dienen, ausserdem mit einem möglichst luftdichten Deckel verschlossen ist, liefert, sammt dem Glasgegenstand der gewöhnlichen Luftkühlung ausgesetzt, in etwa einer Stunde z. B. eine schwere Flasche vollkommen ausgekühlt, die durchaus keine Neigung zum Zerspringen zeigt und in Bezug auf Widerstandsfähigkeit dem wirklich gehärteten Glase nahekommt; weshalb der Urheber dieses Verfahren auch mit dem Namen Hartkühlung bezeichnet.

Nun ist aber ein derartiges Kühlverfahren allerdings nicht für eine Massenproduktion geeignet. Den Versuchen, eine andere Einrichtung zu finden, welche annähernd dieselben Vortheile in Bezug auf Kühlung mit der Möglichkeit verbindet, Massenkühlung vorzunehmen, stand vor allem der Umstand entgegen, dass die Flaschen die Seitenwände und den Boden des Kühltopfes direkt nicht berühren durften. Doch gelang es wenigstens bis auf einen gewissen Grad zu erreichen, dass mehrere Flaschen zusammen auf einen festen Boden gestellt werden konnten, und zwar dadurch, dass der vergrösserte Kühltopf mit einem doppelten Boden eingerichtet wurde, von denen der innere durchlöchert war; besser aber dadurch, dass der Boden des Kühltopfes mit Sand oder anderm die Wärme schlecht leitenden Pulver bedeckt wurde, worauf dann die Flaschen gestellt wurden. Allerdings wurde in diesem Falle die Zeitdauer der Kühlung fast verdoppelt und die Widerstandsfähigkeit der Flaschen ward auch dem entsprechend gemindert. Auf diese Resultate hin wurde das neue Kühlverfahren eingerichtet, welches vorzugsweise für continuirlich arbeitende Glasschmelzwannen bestimmt ist, jedoch auch für andere Glasöfen benutzt werden kann. Dasselbe besteht für einen ganzen Schmelzofen oder doch für eine Seite desselben aus einem System von zwei beständig heiss erhaltenen, mit eigenthümlich eingerichteten Kühlwagen versehenen Wärmeöfen, deren Temperatur mindestens um 200° C. höher gehalten wird, wie die der gewöhnlichen Kühlöfen. Durch die Zeichnungen Fig. 38 bis 41 sind die beiden Oefen nebst den dazu gehörigen Wagen in 2 Stadien der zu

beschreibenden Manipulationen dargestellt. Ofen O, Fig. 38, 40 und 41 zeigt den Wagen w mit aufgeklapptem Deckel d, wodurch angezeigt wird, dass derselbe zur Aufnahme von Flaschen bereit gestellt ist, vor-

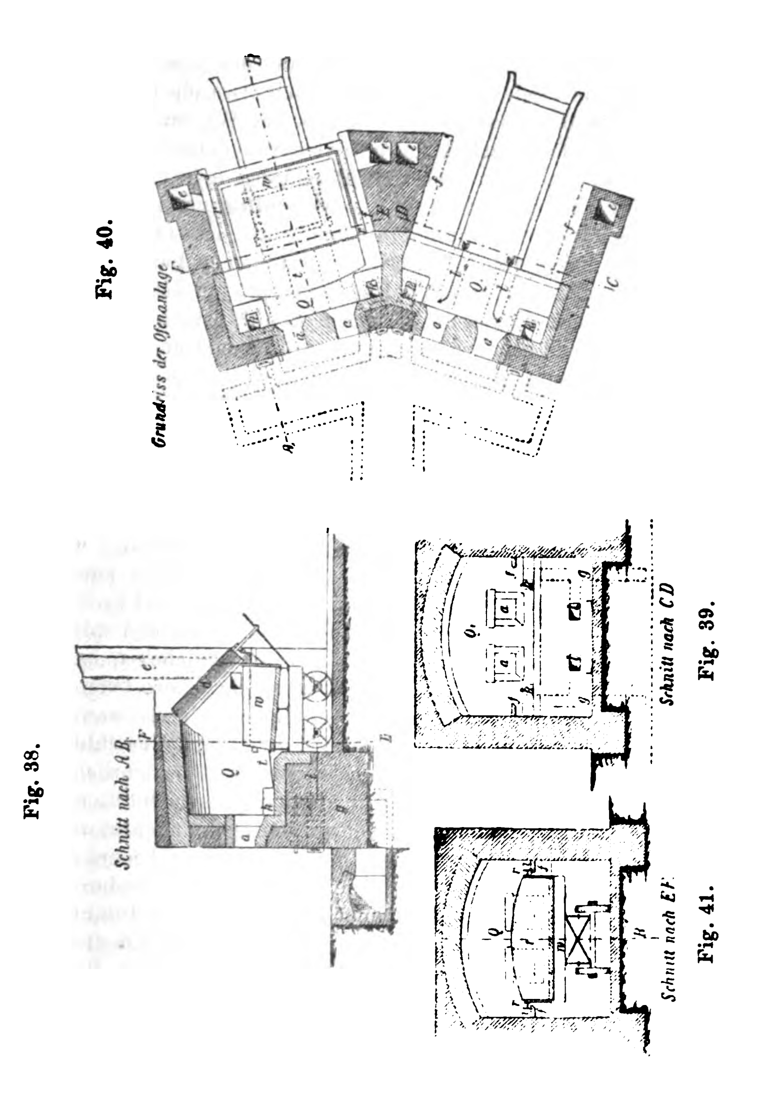


Fig. 40. Grundriss der Ofenanlage

Fig. 38. Schnitt nach AB

Fig. 39. Schnitt nach CD

Fig. 41. Schnitt nach EF

ausgesetzt, dass die Temperatur des Ofens einen hinreichenden Grad erreicht hat. Die Oefen sind nach hinten zu ganz offen, um erst durch das Einbringen des Wagens verschlossen zu werden. Ausserdem sind vorn an jedem Ofen 2 oder mehrere Löcher a vorhanden, durch welche

die fertigen Flaschen hineingebracht werden; ebenfalls an dieser Seite des Ofens sind die Gas- und Luftkanäle *g* und *l* zum Heizen derselben angebracht. Abwechselnd dient zur Zeit immer ein Ofen dazu, sämmtliche hergestellte Flaschen auf den Boden des darin befindlichen Kühlwagens aufzunehmen, indem die Flaschen aufrecht aneinander gereiht oder in 3 bis 4 Schichten über einander auf den mit Sand bedeckten Boden des Wagens gelegt werden. Ist nach etwa ein viertel- bis halbstündiger Arbeit der Boden bedeckt, d. h. der Wagen voll, so werden die zunächst angefertigten Flaschen sogleich in derselben Weise in den Wagen des andern Ofens gelegt, während bei dem vollen Wagen der Deckel niedergeklappt und durch Sandverschluss vor Zugluft geschützt wird, um nach einigen Minuten vollständig aus dem Ofen gezogen und nach dem Magazin geführt zu werden. Ein neuer kalter Wagen wird dann hineingeschoben, der Deckel aufgeklappt, um bis zu der Zeit, zu welcher der andere Wagen mit Flaschen gefüllt ist, hinreichend angewärmt zu sein, und seinerseits die ununterbrochene angefertigte Waare in rascher Folge aufzunehmen.

Die Einrichtung der Oefen ist folgende: Die Oefen *O* und *O* 1 werden mittelst gewöhnlicher regulirbarer Gas- und Luftzuführungskanäle *g* und *l*, Fig. 38, 39 und 40, und der aufrechten Brennkanäle *k* geheizt. Die Verbrennungsprodukte entweichen aus den kleinen Essen *e*. Die Wagen sind mit flachen Böden und doppelten Wandblechen versehen, welche oben in eine doppelte Rinne *r* auslaufen. Die obere Rinne bildet den Sandverschluss, in welche der mit vorspringendem Rande versehene Deckel *d* eingreift, wie Ofen *O* in Fig. 38 und 39 zeigt. Die Flügel *i* der untern Rinne bilden ihrerseits mit zwei im Ofen festeingemauerten Flügelblechen *f* zwei bewegliche Sandverschlüsse derart, dass, sobald der Wagen eingefahren, der obere Ofenraum vom untern ganz abgeschlossen ist. Der in dessen obern Sandverschluss einfallende Deckel *d* bildet, wenn aufgeklappt, den Verschluss für die Ofenkammer Fig. 38. Der Deckel *d* ist, wie aus *O* ersichtlich, gewölbt und mit einem Schutzblech versehen, also doppelt. Durch die in der vordern Seite der Ofenkammer angebrachten Oeffnungen *a* werden die Flaschen oder anderen Glasartikel auf den mit Sand bedeckten Boden des Wagens gelegt oder gestellt. Die äusseren Flaschen berühren nur die innere doppelte Wand und kommen daher in keinem Punkte mit der rasch abkühlenden Aussenwand des Wagens in direkte Berührung. Nachdem der Boden des Wagens ganz besetzt ist, wird der Deckel, welcher während dieser Zeit als hinteres Ofengewölbe gedient hat, in den obern Sandverschluss *r* herabgelassen und der ganze Wagen aus dem Ofen gezogen, um fortgeführt und der Abkühlung an der Luft ausgesetzt zu werden. Ein neuer kalter Wagen mit Deckel wird sofort wieder in den Ofen geschoben, der Deckel aufgeklappt und somit der Verschluss des Ofens nach hinten wieder hergestellt und gleichzeitig die Abtrennung des obern Theils der Ofenkammer von dem untern durch den beweglichen Sandverschluss wieder bewerkstelligt. Durch

diese Einrichtung wird erreicht, dass im obern Ofenraum, direkt auf den Sandboden des Wagens und die Flaschen wirkend, eine intensive Hitze erzeugt werden kann, ohne den untern Theil des Ofenraumes mit zu erwärmen und dass somit der eigentliche Wagen vollständig vor der Verbrennung geschützt wird. Auch der Deckel ist dadurch vor Verbrennung geschützt, dass er nicht im Ofen der vollen Hitze ausgesetzt, sondern als Aussenwand zum Verschluss der Ofenkammer dient. Um die Kühlung der untern, durch den beweglichen Sandverschluss abgetrennten Ofenkammer und des darin stehenden Wagens noch zu vervollständigen, lässt man die zur Verbrennung des Gases dienende Luft in den hintern offenen Theil dieses Raumes eintreten, um, wie die Pfeile in Fig. 38 und 40 darstellen, am vordern Theile desselben in die Brennkanäle *k* eingeführt zu werden. Der Sandverschluss für den Deckel des Kühlwagens ist nur auf drei Seiten durchgeführt, während die vordere Seite ohne Sandverschluss durch eine heraufklappende Blechthür *t* verschlossen wird. Dies ist deswegen nöthig, weil man sonst die Flaschen oder sonstige Glaswaaren nicht gut auf dem Boden des Wagens aufstellen könnte. Nachdem der Wagen in den Ofen eingefahren ist, wird erst der Deckel *d* aufgeklappt, und darauf die vordere Blechthür *t* niedergelegt, während vor dem Ausfahren erst die Blechthür *t* aufgeklappt und dann der Deckel *d* geschlossen wird. Der vordere Rand des Deckels *d* hält durch Uebergreifen die Blechthür *t* in ihrer aufrecht stehenden Lage fest und verschliesst auch den Wagen, wenn auch nicht so wie durch den Sandverschluss an den übrigen drei Seiten des Wagens. Da die Waare aber nur die drei verschlossenen Seiten des Wagens berührt, während vorn so wie so ein freier Raum bleibt, so ist ein vollkommener Verschluss und eine doppelte Blechwand selbstverständlich auf dieser Seite auch nicht erforderlich. Dieselben Kühlwagen, welche im Ofen das Glas aufnehmen, können nun auch dazu dienen, dasselbe nach allen Theilen der Fabrikanlage fortzuführen, wodurch viel Arbeit und Raum erspart, sowie Bruchverlust vermieden wird. Bei dem beschriebenen Verfahren kann eine hohe Kühlofentemperatur angewendet werden, ohne dass ein Verziehen oder Breitdrücken der Flaschen etc. leicht stattfinden kann, und zwar deshalb, weil dieselben entweder nur in einer Schicht aufrecht gestellt, oder in wenigen Schichten gelegt werden und verhältnissmässig nur kurze Zeit in der Hitze zu verbleiben haben. Die Abkühlung erfolgt sehr schnell, so dass die Flaschen in 2 bis 4 Stunden, nachdem sie angefertigt sind, bereits zum Versandt gelangen können. Dadurch wird auch die Controle der fabricirten Waare sehr erleichtert; denn nach dem gewöhnlichen Kühlverfahren können dieselben erst nach 3 bis 4 Tagen durchgesehen werden und sind folglich rechtzeitige Aenderungen bei vorgekommener fehlerhafter Herstellung unmöglich. Durch das rasche, aber gleichmässige Abkühlen der Waare bei hoher Anfangstemperatur wird deren Haltbarkeit ausserordentlich erhöht. —

Rudolf Weber[1]) (in Berlin) veröffentlichte die Ergebnisse einer ausführlichen Arbeit über die Zusammensetzung der Gläser und die dadurch bedingte Widerstandsfähigkeit derselben gegen atmosphärische Einflüsse, die wir auszugsweise mittheilen. Das Glas ist, wie Jedermann weiss, seit einer Reihe von Jahren Gegenstand mannigfacher wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, welche sowohl den Zweck hatten, die chemische Natur desselben zu erforschen, als auch viele für die Praxis wichtige Momente zu ermitteln. Bereits 1830 veröffentlichten Dumas und Berthier[2]) umfangreiche Untersuchungen über die Zusammensetzung der wichtigsten, im Handel vorkommenden Glasarten, und aus diesen, sowie aus den spätern Arbeiten geht hervor, wie erheblich verschieden oft die für gleiche Zwecke bestimmten Gläser zusammengesetzt sind, und welche namhaften Abweichungen bei den einzelnen Glassorten vorkommen. Meist beziehen sich diese, sowie auch die in der Folgezeit ausgeführten Untersuchungen auf Gläser von guter Qualität; wesentlich geringer ist die Anzahl der Analysen fehlerhaft zusammengesetzter, nicht hinreichend widerständiger, an der Luft beschlagender, weicher Gläser, welche einer alten Hüttenregel zuwider aus sehr leichtflüssigen, zuviel alkalische Schmelzmittel enthaltenden Sätzen hergestellt worden sind. Die Analysen derartiger, von Warrington[3]), von Vogel und Reischauer[4]), von Siegwart[5]) und Andern untersuchter Gläser bestätigen jene Erfahrung und ergeben, dass dieselben entweder einen beträchtlich geringeren Gehalt an Kieselsäure haben, oder dass das Verhältniss der Mengen von Alkali und Kalk ein anderes als bei den guten Glassorten ist. Im Handel kommen nun vielfach Gläser vor, welche nicht gerade von schlechter Qualität sind, die aber doch hinsichtlich ihrer Beschaffenheit den guten Fabrikaten merklich nachstehen und eine mittlere Stellung einnehmen. Ein zu grosser Gehalt an Schmelzmitteln, der Ersparniss an Brennstoff wegen angewendet, trägt die Schuld ihrer geringeren Qualität. Für die Praxis spielen die Gläser von mittlerer Qualität eine nicht unwichtige Rolle, und bei dem naturgemässen Bestreben der Glasproducenten, an Brennstoff möglichst zu sparen, wird leicht die Grenze im Mischungsverhältnisse überschritten, welche eine nicht zulässige Abminderung der Güte der Fabrikate zur Folge hat. Den grössern oder geringern Ansprüchen gemäss, welche in den einzelnen praktischen Fällen an die Gläser gestellt sind, wird das jene Grenze bedingende Mischungsverhältniss ein anderes sein können. Die vorliegenden zahlreichen Glasanalysen gewähren nun wol ein Bild von der Zusammensetzung zweifellos

---

1) Rudolf Weber, Wiedemann's Annal. 1879 VI Heft 3 p. 431; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 32 p. 259; 35 p. 282; 38 p. 306; 39 p. 312; im kurzen Auszuge Dingl. Journ. 232 p. 348.

2) Dingl. Journ. (1830) 39 p. 27 und 43.

3) Journ. f. prakt. Chemie (1845) XXXVI p. 37.

4) Jahresbericht 1859 p. 273.

5) Jahresbericht 1872 p. 404 (vergl. ferner Jahresbericht 1863 p. 391; 1866 p. 311).

guter und auch ausgesprochen mangelhafter Gläser; allein in nicht ausreichendem Umfange dürfte durch sie der Einfluss dargelegt sein, welchen eine verhältnissmässig geringe Variation des Mischungsverhältnisses auf die Eigenschaften gerade derjenigen Gläser ausübt, die hinsichtlich ihrer Qualität auf jener Grenze stehen. Und gerade diesem Momente ist nach dem Verf. ein grösseres praktisches Interesse beizumessen, weil die bei möglichster Brennstoffersparniss fabricirten Gläser die Massenprodukte der Glasindustrie sind. Der Verf. hat sich bemüht, zur Ausfüllung dieser Lücke beizutragen und hat eine grössere Anzahl von Glassorten, nämlich eine Reihe entschieden guter, zweifellos mangelhafter und auch solcher Gläser untersucht, welche den praktischen Ansprüchen nicht durchweg genügen, sich schon den merklich fehlerhaften Gläsern hinneigen und gewissermaassen den Uebergang zwischen jenen Glassorten vermitteln. In dieser Reihe von Proben sind die hauptsächlichsten Glasarten mit Ausnahme des thonerdereichen Grünglases vertreten, nämlich sowol Spiegel-, Fenster-, Hohl-, sowie Krystallgläser. Jede dieser einzelnen Gruppen enthält Gläser von guter, mittlerer und geringer Qualität. Bei dieser Untersuchung betheiligten sich die Herren S. E. Simon und H. Geitel. Dem Grundplane der Untersuchung gemäss wurde besondere Sorgfalt auf die Ermittelung der Qualität der Gläser verwendet; es wurde ihre Stellung zu einander hinsichtlich ihrer Beschaffenheit, resp. ihrer grösseren oder geringeren Mangelhaftigkeit ermittelt, um Aufschluss darüber zu erhalten, welchen Einfluss auch schon eine geringere Variation des Mischungsverhältnisses auf die Qualität, namentlich der auf der Grenze stehenden Gläser ausübt. Als gute Gläser wurden diejenigen angesehen, welche sich unter den Verhältnissen, denen das Glas bei seinem Gebrauche ausgesetzt ist, während längerer Zeit gut erhalten haben. Proben von Tafelgläsern, welche während längerer Jahre in den Fenstern bewohnter Räume sich befunden haben, dabei der Wirkung der feuchten Niederschläge, der Wärme, sowie des Sonnenlichts ausgesetzt gewesen sind, ohne einen bemerkbaren Angriff erlitten zu haben, standen dem Verf. zu Gebote. Er untersuchte dann Proben von Spiegelscheiben, welche selbst nach einer längern Reihe von Jahren nicht beschlagen waren, sowie auch aus Spiegelglas gefertigte Schliffstücke, welche Theile optischer Instrumente (Spiegel von Sextanten, kleine Linsen) bildeten und weder bei dem Gebrauche der Instrumente, noch nach längerer Zeit der Verwahrung derselben (in Kästen) eine nachtheilige Veränderung erlitten hatten. Aehnliche Proben von bewährten optischen Gläsern stellten dem Verf. die Optiker Fr. Schmidt und Hänsch in Berlin zur Verfügung. Gutes Hohlglas charakterisirt sich vor allem durch das gemeinsame Kennzeichen guter Gläser, an der Luft nicht zu beschlagen, sowie auch dadurch, dass der Staub auf demselben weniger haftet. Gute Gläser erhalten sich auch unverändert, wenn sie mit Hüllen oder Kapseln leicht überdeckt, in stagnirenden Luftschichten während längerer Zeiträume verbleiben, wogegen mangelhafte Gläser unter solchen Umständen erfahrungsmässig leicht Anflüge

bekommen. Bei mangelhaften optischen Gläsern wird dieses für den Gebrauch so ungünstige Verhalten öfter wahrgenommen. Die mangelhaften Gläser werden bekanntlich an der Luft feucht oder beschlagen mit einem reifartigen Gebilde, welches sich nach dem Abwischen alsbald erneuert. Solche Gläser erblinden infolge der chemischen Veränderung der Oberfläche und bekommen häufig die bekannten farbigen Anflüge, welche von dünnen Schichten der Zersetzungsprodukte herrühren. Zuweilen erscheint die Oberfläche solcher Gläser mit zahllosen Haarrissen gleichsam überkleidet, und unter Umständen, vielleicht unter Mitwirkung dauernder Erschütterungen, vertiefen sich diese Risse zu Sprüngen, welche die zweite Oberfläche erreichen, so dass mitunter eine völlige Zerklüftung der Glasgegenstände eintritt. Gläser, bei welchen die mangelhafte Qualität weniger hervortritt, zeigt sich der Fehler beim längeren Aufbewahren in den Lagerräumen, namentlich wenn die Tafeln in Kisten verpackt stehen bleiben. Neben besseren Scheiben in Fenster eingesetzt, tritt die mehr oder weniger geringere Qualität durch eine stärkere Neigung zum Bestäuben, als dieses bei den guten Sorten der Fall ist, hervor. Werden mangelhaft zusammengesetzte Hohlgläser zu Glocken etc. verarbeitet, so beschlagen namentlich leicht deren innere Wandungen, sobald durch Deckel oder Abschlüsse der Luftwechsel im Innern beschränkt wird. Die bei dem längeren Gebrauche der Gläser sich herausstellende Qualität kündigt sich bereits schon an, wenn die betreffenden, durch sorgfältiges Abwaschen mit Alkohol gesäuberten Gegenstände oder Probestücke unter gleichen Verhältnissen (etwa in einer gut bedeckten Holzkiste) während einer Zeit von 6—12 Monaten sich überlassen bleiben. Der verschiedene Grad der Fehlerhaftigkeit giebt sich dann durch einen geringern und stärkern Grad des Beschlagens kund, während die bewährten Gläser unverändert bleiben. Hand in Hand mit dem aus dem Gebrauche unmittelbar ersehenen und durch letzteres Verfahren angezeigten Verhalten gehen die Ergebnisse eines Prüfungsverfahrens, welches früher von dem Verf. [1]) beschrieben worden ist und den Zweck hatte, die namentlich für optische Zwecke bestimmten Gläser auf ihre Güte zu prüfen. Es besteht dieses Verfahren darin, dass die mittelst Alkohol sorgfältigst gereinigten Probestücke während 24 Stunden über eine mit einer Glasglocke überdeckte, starke, rauchende Salzsäure enthaltende Schaale gelegt und alsdann behufs der Verdunstung der condensirten Säurepartikel 24 Stunden in einen abgeschlossenen Raum gestellt werden. Je nachdem nun die Gläser mehr oder weniger zum Beschlagen neigen, zeigt sich auf ihnen ein mehr oder weniger starker, weisser Beschlag, welcher sich bei den auf der Grenze stehenden Gläsern zu einem zarten Hauche abmindert, der bei den bewährten Gläsern unmerklich wird. Zur Beurtheilung der nur wenig beschlagenden Scheiben hat der Verf. es jetzt als zweckmässig erkannt, die abgedunsteten Scheiben einem Fenster parallel zu halten und sie dann unter

---

1) Jahresbericht 1863 p. 391.

einem Winkel von 30 — 40° zu beobachten, wobei sich die zartesten hauchförmigen Beschläge erkennen und ihrer Stärke nach mit den Beschlägen anderer Scheiben bequem vergleichen lassen. Es hat dieses Verfahren bei der grossen Zahl der Proben, auf welches es jetzt angewendet worden, eine völlige Uebereinstimmung mit den durch den Gebrauch erkannten Eigenschaften ergeben, und es kann nach demselben die Beschaffenheit der Gläser leicht vergleichungsweise festgestellt werden. Zu den Kennzeichen beschlagender Gläser gehört auch das Rauhwerden ihrer Oberfläche beim Erhitzen, worauf schon von Scholz[1]) hingewiesen und welches später von Splittgerber[2]), sowie von Vogel und Reischauer[3]) näher erörtert worden ist. Nach den Beobachtungen des Verf.'s tritt dieses Rauhwerden erst bei den verhältnissmässig schlechten Glassorten ein, und werden durch dasselbe schon entschieden fehlerhafte Gläser des Handels nicht immer als solche erkannt. Der Verf. hat dem obigen, in der Reaktion der Salzsäuredünste bestehenden Prüfungsverfahren den Vorzug vor den Methoden geben müssen, welche auf der Einwirkung flüssiger Substanzen, wie Chlorzinklösung etc., beruhen. Auch ist dem Verf. das schon vor 1820 bekannt gewesene Prüfungsverfahren von Guyton-Morveau nicht unbekannt geblieben, nach welchem die zu prüfenden Glasproben in einem Tiegel, eingebettet in Eisenvitriol, bis zum Glühen erhitzt werden. Der Verf. stellt nachstehend die Ergebnisse der quantitativen Analyse solcher Glasproben zusammen, deren Qualität einerseits nach dem Gebrauche, sowie nach längerem Aufbewahren (9 — 12 Monate) andrerseits mittelst des beschriebenen Salzsäureverfahrens bestimmt wurde. Die Ergebnisse des letztern waren stets in Uebereinstimmung mit den Gebrauchserfahrungen. Die Bestimmung der Kieselsäure, sowie der übrigen Bestandtheile, mit Ausnahme der Alkalien, erfolgte nach dem bekannten Verfahren durch Aufschliessen mittelst Soda; die Letzteren wurden in der üblichen Weise durch Zersetzung des Glaspulvers mittelst Flusssäure etc. bestimmt. Die Zahlen sind in zwei Hauptgruppen gebracht; die erste derselben enthält die Daten betreffend die *Kalkalkaligläser*; die zweite, weniger umfangreichere, betrifft die *Bleigläser*. Unter den die Zusammensetzung ausdrückenden Zahlenreihen befindet sich ein Vermerk, welcher den Sättigungsgrad der betreffenden Gläser, d. h. das Verhältniss der Anzahl der Aequivalente der vorhandenen Kieselsäure zu der des Kalkes und der der Alkalien darstellt. Die Gläser 1 — 12 sind Kaligläser; die folgenden bis 22 enthalten neben Kali vorwiegend Natron. Die Proben 1, 2 und 3 Scheibenglas beschlagen an der Luft mit Feuchtigkeit. Sie sind mit feinen Haarrissen bedeckt. Durch Salzsäuredunst entstehen starke, weisse Beschläge. Beim Erhitzen werden sie stark rauh, und es sondern sich schuppenartige Blättchen ab. 4 und 5 sind die Proben von erblindeten Fensterscheiben. Sie beschlagen durch Salzsäuredunst sehr

1) Jahrbuch des polytechn. Institutes in Wien (1820) II p. 176.
2) Vergl. Poggend. Annal. (1851) 82 p. 453; Dingl. Journ. 120 p. 195.
3) Jahresbericht 1859 p. 273.

stark, werden beim Erhitzen rauh, verhalten sich den vorstehenden im Uebrigen sehr ähnlich. 6, 7, 8 und 9 stammen von zwei noch nicht erblindeten, aber an der Luft stark feucht werdenden Scheiben her. Sie beschlagen stark durch Salzsäuredunst, werden durch Erhitzen rauh und gehören, insbesondere die Nr. 6, 7, 8, wie die vorstehenden, zu den sehr mangelhaften Glasarten. 10 wird an der Luft feucht, obschon weniger als vorstehende; sie beschlägt durch Salzsäure immerhin noch stark, desgleichen auch beim Erhitzen. 11 ist ein Bruchstück einer von A. Mitscherlich dem Verf. mitgetheilten Glasröhre, welche aus einer leicht zersetzlichen Glasmasse besteht, die durch längeres Kochen mit Wasser einen augenfällig starken Angriff erlitten hat. Salzsäuredünste wirken stark darauf ein. 12 ist ein Stück feucht beschlagendes, vollständig zerklüftetes Spiegelglas, welches in dem Schaufenster eines an einer belebten Strasse gelegenen Berliner Verkaufslokals sich befunden und nach und nach diese merkwürdige mechanische Veränderung erlitten hat. Die dauernden Erschütterungen mögen die Zerklüftung der anfangs möglicherweise rissigen Platte verursacht haben. 13 ist ein Probestück von einer in einer Schrankthür (kinematische Sammlung der Königl. Gewerbeakademie in Berlin) befindlich gewesenen Scheibe, welche sich mit einem höchst zarten, langfaserigen Krystallgebilde bedeckte, das an feuchter Luft zerfloss und nach dem Abwischen sich bald erneuerte. Sehr stark wurde diese Platte von Salzsäuredünsten beschlagen und rauhete stark beim Erhitzen. 14 eine stark natronhaltige Glasscheibe bedeckt sich mit einem reifartigen Gebilde. Gegen Salzsäure verhält sie sich wie die vorstehend erörterten schlechten Kaligläser; desgleichen wird sie wie diese beim Erhitzen stark rauh. 15, an der Luft blind gewordene Scheibe, verhält sich ähnlich wie die vorigen. Sie beschlägt stark durch Salzsäuredunst, wird auch rauh beim Erhitzen. 16, 17 und 18 stammen von Spiegeln, welche an der Luft stark beschlagen. Sie werden durch die Dünste der Salzsäure stark afficirt und rauhen stark beim Erhitzen. 19 ist ein Bruchstück eines aus dem Berliner Gewerbemuseum stammenden (wahrscheinlich venetianischen) Bechers, dessen Oberfläche sich mit zarten Krystallen bedeckt, die an feuchter Luft zerfliessen. 20 ist das Bruchstück von einer in einem Glasgeschäft zu Wernigerode gekauften Glocke, welche bei zufälligem Erhitzen in einer Ofenröhre mit einem rauhen Ueberzuge sich bedeckte. Dieselbe lässt erkennen, dass schon ein Kalkgehalt von 1,76 Proc. genügt, um eine Glasmasse zu bilden, welche verarbeitet werden kann, freilich aber zu äusserst mangelhaften Fabrikaten. Es bildet sich beim Verblasen solcher Glasmasse (durch Verflüchtigung von Alkali) wol eine härtere Kruste, welche der Luft einigen Widerstand leistet; denn als durch Abschleifen und Poliren eine neue glatte Oberfläche hergestellt worden, trat die leichte Veränderlichkeit dieser kalkarmen Glasmasse durch starkes Beschlagen sehr augenfällig hervor. 21 ein Stück von einer Scheibe, die sich neben andern Scheiben in einer Hofthür befand und sich daselbst durch reifartiges Beschlagen bemerklich machte. Sie

Tabelle A a. Mangelhafte Gläser.

Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Glasart	Fenster-glas	Fenster-glas	Fenster-glas	Fenster-glas	Fenster-glas	Fenster-glas	Fenster-glas	Fenster-glas	Fenster-glas	Fenster-glas	Röhren
Kieselsäure	70,74	70,15	66,44	64,36	64,55	63,62	64,64	62,06	63,95	63,90	63,40
Thonerde	1,50	1,74	0,84	2,85	2,73	1,48	1,68	2,10	2,01	3,30	2,67
Kalk	4,50	5,22	7,24	8,27	8,74	7,88	8,14	8,40	7,91	9,11	13,75
Magnesia	0,09	0,13	0,23	0,22	0,32	0,09	0,14	0,12	0,10	0,37	—
Kali	20,01	22,68	25,16	23,75	23,56	24,58	22,92	26,86	25,77	23,16	19,86
Natron	3,21	—	—	—	—	1,96	1,75	—	—	—	—
Summa	100,05	99,92	99,91	99,45	99,90	99,61	99,27	99,54	99,74	99,84	99,68
$SiO_2 : \left(\begin{matrix} CaO : Na_2O \\ MgO\ K_2O \end{matrix}\right)$	14,6 : 1 : 3,2	12,5 : 1 : 2,5	8,2 : 1 : 2	7 : 1 : 1,6	6,6 : 1 : 1,5	7,5 : 1 : 2	7,4 : 1 : 1,8	6,9 : 1 : 2	7,5 : 1 : 2	6,2 : 1 : 1,4	4,3 : 1 : 0,85

Nummer	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Glasart	Spiegel-glas	Fenster-glas	Fenster-glas	Fenster-glas	Spiegel-glas	Spiegel-glas	Spiegel-glas	Venetian. Becher	Butter-glocke	Fenster-glas	Glocke
Kieselsäure	62,78	66,64	70,42	70,00	74,21	72,66	74,29	71,33	75,80	69,38	74,88
Thonerde	2,57	2,67	2,14	3,45	0,88	1,44	1,23	2,14	1,36	2,14	1,36
Kalk	5,51	7,38	5,71	7,47	3,95	4,26	3,49	3,21	1,76	7,23	5,81
Magnesia	0,23	0,11	0,42	0,22	0,65	—	—	1,16	—	0,25	0,40
Kali	16,44	1,05	1,12	0,55	4,20	4,36	7,10	2,75	1,75	0,83	—
Natron	12,46	22,45	20,74	18,71	16,45	16,57	13,74	19,27	18,25	19,70	17,70
Summa	99,99	100,30	100,55	100,40	100,34	99,29	99,85	99,86	99,37*)	99,53	99,79
$SiO : \left(\begin{matrix} CaO : Na_2O \\ MgO\ K_2O \end{matrix}\right)$	10 : 1 : 3,6	8,4 : 1 : 2,8	10,4 : 1 : 3	8,4 : 1 : 2,2	14,3 : 1 : 3,5	16 : 1 : 4	19,8 : 1 : 4,7	13,7 : 1 : 4	40 : 1 : 9,9	8,5 : 1 : 2,4	12 : 1 : 2,7

*) 0,45 SO_3

reagirte deutlich gegen Salzsäuredunst, rauhete indess nur sehr schwach beim Erhitzen. 22 bietet ein besonderes Interesse, es ist ein Bruchstück von einer der Glocken, welche ein Berliner Wachswaarenfabrikant in grosser Anzahl zum Umschliessen kleiner Wachsfiguren benutzt hatte. Letztere waren auf Pappkästen befestigt, mit denen jene Schutzglocken verbunden waren. Nach Verlauf von circa sechs Monaten beschlugen die innern Wandungen dieser Glocken, und zwar so stark, dass die Abnehmer die Gegenstände zurückwiesen. Dieses von dem Figurenfabrikanten dem Verf. zur Prüfung vorgelegte Glas charakterisirte sich durch die Salzsäureprobe als ein mangelhaftes. Wie die Analyse ergiebt, so trägt der geringe Gehalt an Kalk die Schuld daran.

Die im Folgenden von dem Verf. zusammengestellten Versuchsdata beziehen sich auf Gläser, welche nicht zu den ausgesprochen mangelhaften gehören, doch auch nicht durchweg den Gebrauchsansprüchen genügen und zu den geringern Sorten hinneigen, resp. als Sorten von mittlerer Qualität anzusprechen sind. Mögen manche der unten näher beschriebenen Tafel- und Spiegelgläser dieser Art als Fensterglas nicht gerade verwerflich und zur Herstellung von Spiegeln angängig sein, so sind die betreffenden Spiegelgläser für optische Zwecke doch entschieden ungeeignet.

23 stammt von einer Fensterscheibe, welche etwas mehr als andere in ihrer Nähe befindliche zum Bestäuben neigte. Sie gab durch Chlorwasserstoff einen geringen hauchartigen Beschlag. 24, 25, 26 und 27 sind Spiegelglas. Von diesen beschlug 24 an der Luft doch schon merklich und stärker als die drei letztern, welche nur sehr schwach behaucht erschienen. Von gleicher Abstufung waren die zwar geringen, aber doch bemerklichen Hauche, welche die Platten vom Salzsäuredunst erfuhren. Ein Rauhwerden trat beim Erhitzen nicht mehr ein; bei Nr. 24 indessen verminderte sich etwas der Glanz der Oberfläche. Jenes Glas ist ein gemischtes Kalinatronglas, ersteres Alkali vorwiegend enthaltend. Das Verfahren dieser und anderer vom Verf. untersuchten Glasproben bestätigt die Erfahrung, dass die Kaligläser bei ähnlicher Zusammensetzung leichter als die Natrongläser angreifbar sind. Zu optischen Zwecken sind sämmtliche vier Proben nicht empfehlenswerth. 28, Probe einer Fensterscheibe, die an der Luft etwas beschlägt, den Staub stark bindet. Sie erhält durch Säuredunst, aber nicht durch Erhitzen, einen merklichen Anflug. 29, Probe einer an der Luft schwach blau angelaufenen Scheibe, welche um deswillen ausgewechselt wurde. Sie beschlägt nur schwach mit Salzsäuredunst. 30, Probe eines Tafelglases, das, wenngleich in einem sehr geringen Umfang, beim Gebrauch Neigung zum Beschlagen gezeigt hat. Die Dünste von Salzsäure rufen einen entschieden deutlichern Hauch als bei den mehr geschätzten Gattungen der Tafelgläser hervor. 31 stammt von einer Fensterscheibe, die mehr als die ihr benachbarten Neigung zum Bestäuben zeigte. Salzsäuredunst erzeugte auf ihr nur einen sehr geringen Hauch. Sowol diese als die vorige Probe zeigte beim Erhitzen keine Veränderung, und bildet letztere

Tabelle A b. Gläser von mittlerer Beschaffenheit.

Nummer	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Glasart	Fensterglas	Spiegelglas	Spiegelglas	Spiegelglas	Spiegelglas	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas
Kieselsäure . . .	73,66	72,28	71,71	74,49	75,81	73,63	70,90	70,33	69,81
Thonerde . . .	2,27	1,48	1,33	1,19	1,00	2,01	1,78	2,13	1,38
Kalk	8,32	7,45	8,01	8,86	8,17	6,79	13,10	12,35	15,07
Magnesia . . .	0,22	0,25	0,03	0,05	0,12	0,31	—	0,24	0,09
Kali	—	10,30	0,61	—	0,43	—	—	—	—
Natron	15,28	8,24	17,62	15,94	14,15	16,64	14,68	14,95	12,69
Summa	99,75	100,00	99,31	100,53	99,68	99,38	100,46	100,00	99,04
$SiO_2 : \left(\begin{matrix} CaO : K_2O \\ MgO Na_2O \end{matrix}\right)$	8 : 1 : 1,6	8,6 : 1 : 1,7	8,3 : 1 : 2	7,8 : 1 : 1,6	8,6 : 1 : 1,6	9,5 : 1 : 2	5 : 1 : 1	5,2 : 1 : 1	4,3 : 1 : 0,7

Tabelle A c. Bewährte Gläser.

Nummer	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
Glasart	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas	Fensterglas	Spiegelglas	Kronleuchter	Böhm. Schleifgl.	Hohlglas	Hohlglas	Optisches Glas
Kieselsäure . . .	71,23	71,03	71,92	73,35	72,68	72,66	70,58	74,58	75,81	72,13	75,23	70,07
Thonerde . . .	1,70	2,98	0,85	0,73	1,06	0,95	1,01	1,23	1,01	1,41	2,12	1,02
Kalk	16,39	15,62	13,65	11,91	12,76	15,20	16,07	5,57	7,38	11,51	8,00	12,13
Magnesia . . .	0,20	0,15	0,16	0,71	0,26	0,25	0,80	0,14	0,10	—	0,03	0,32
Kali	—	—	—	—	—	—	—	17,90 Blei	11,39	5,66	6,38	15,03
Natron	10,78	10,76	13,42	13,12	13,24	10,94	11,77	0,34	4,84	10,06	8,84	2,00
Summa	100,30	100,54	100,00	100,00	100,00	100,00	99,23	99,76	100,53	100,77	100,60	100,57
$SiO_2 : \left(\begin{matrix} CaO : K_2O \\ MgO Na_2O \end{matrix}\right)$	4,0:1:0,6	4,2:1:0,6	4,8:1:0,88	5,3:1:0,9	5,2:1:0,9	4,4:1:0,6	3,8:1:0,6	12,5 : 1 : 2	9,6:1:1,5	5,8 : 1 : 1	8,8:1:1,5	5,2:1:0,85

den Uebergang zu der folgenden Kategorie. 32, 33 stammen von Scheiben, welche während mehrerer Jahre in einem Fenster sich befunden haben. Letztere befand sich 25 Jahre in dem Fenster eines nach der Sonnenseite gelegenen Berliner Volksschullokals. Salzsäuredünste erzeugten auf dieser Probe einen kaum merklichen Hauch. 34, 35 und 36 sind Proben von inländischen Tafelgläsern, welche im besten Rufe stehen; 37 ist eine Probe von bewährtem belgischen Fensterglas. Die Scheiben haben sich auf einem Lagerspeicher länger als ein Jahr befunden und keine Spur einer Veränderung bekundet. Bei der Berührung mit Salzsäuredämpfen nehmen sie nur sehr unerhebliche Beschläge an. Es hatte den Anschein, als ob letztere Probe (37) etwas mehr davon behaucht wurde. 38 (Probestück eines Spiegelglases) zeigt ein der vorigen Nummer gleichstehendes Verhalten. 39 und 40 sind böhmische Krystallgläser, die sich durchaus bewährt und auch gegen Salzsäure keine bemerkbare Reaktion gezeigt haben. 41 und 42 sind Proben von bewährten Hohlgläsern, deren gute Qualität die Salzsäurereaktion gleichfalls bekundete. 43, eine Glasprobe von Schmidt und Hänsch in Berlin, welche solches Glas für optische Zwecke (zum Schleifen von Linsen, Prismen etc.) verwenden und daselbe zwar als etwas hart, seiner Unveränderlichkeit halber aber als besonders geeignet befunden haben. Nachdem von der feinpolirten Probeplatte der condensirte Salzsäuredunst verschwunden war, konnte ein auf eine Einwirkung hindeutender Hauch nicht erkannt werden.

Die folgende Zahlenreihe enthält die Daten der Analysen von Bleigläsern nämlich von Krystallgläsern und Flintglassorten. 44, 45, 46 stammen von Hohlglasartikeln der Krystallerien zu St. Louis, St. Lambert und Baccarat. Die Gläser sind vortreffliche Fabrikate, welche durchaus nicht beschlagen. Sie zeigen, den Salzsäuredünsten ausgesetzt, einen nur verschwindend geringen Hauch, welcher die etwas leichtere Zersetzlichkeit der Bleigläser bekundet. 47 ist eine Probe von dem Flintglase, welches von Fr. Schmidt und

Tabelle B. Bleigläser.

Nummer	44	45	46	47	48	49
Glasart	Krystallglas	Krystallglas	Krystallglas	Flintglas	Flintglas	Flintglas
Kieselsäure	53,70	53,70	52,41	45,24	40,65	33,35
Thonerde	1,12	1,07	0,96	0,82	0,77	1,20
Kalk	0,17	0,59	0,77	0,36	0,22	0,50
Bleioxyd	37,02	34,91	35,24	47,06	51,18	62,36
Kali	7,36	9,12	10,37	6,80	6,62	3,11
			Magnesia			Magnesia
Natron	0,70	0,30	—	—	—	0,07
Summa	100,07	99,69	99,83	100,28	99,44	100,59
$SiO_2 : \binom{PbO : K_2O}{CaO\ Na_2O}$	5,3 : 1 : 0,5	5,3 : 1 : 0,6	5,1 : 1 : 0,64	3,5 : 1 : 0,33	2,9 : 1 : 0,3	1,9 : 1 : 0,1

Hänsch in Berlin als ein bewährtes, dem Beschlage nicht unterworfenes Glas bezeichnet und von ihnen vielfach verwendet wird. 48 ist von der genannten Firma als der Luft entschieden weniger widerständig befunden worden; es neigt zum Beschlagen. 49 hat nach den Erfahrungen von Schmidt und Hänsch die Neigung zum Beschlagen in einem sehr ausgesprochenen Grade. Die Flächen eines daraus geschliffenen Prismas haben sich nach kurzer Zeit mit regenbogenfarbigen Beschlägen überzogen. Was die Beziehung betrifft, welche zwischen der Zusammensetzung der untersuchten Gläser und deren Widerstandsfähigkeit obwaltet, so sprechen auch diese Analysen dafür, dass weder die absolute, oft beträchtliche Menge von Kieselsäure, noch eine an sich geringe Menge von Alkali die Güte der Gläser bedingen, sondern, dass ausser dem richtigen Verhältnisse der Mengen von Kieselsäure und Basen (Kalk und Alkali), das Verhältniss der Quantitäten letzterer zu einander auf die Eigenschaften der Gläser einen besonders maassgebenden Einfluss ausübt. Entschieden zeigt sich dies z. B. bei der Glasprobe 22, welche trotz dem 74,88 Proc. betragenden Gehalte an Kieselsäure (grösser als der durchschnittliche Betrag vieler bewährter Glassorten) mangelhaft ist. Der Grund dieses Fehlers liegt darin, dass bei dem nur 5,81 Proc. betragenden Gehalte an Kalk die Anzahl der Aequivalente von Kalk und Alkali sich wie 1 : 2,7 verhält, zu wenig Kalk im Verhältniss zum Alkali vorhanden ist. Die in der Tabelle Aa zusammengestellten Zahlen, welche die Zusammensetzung von entschieden mangelhaften Gläsern ausdrücken, lassen erkennen, dass bei der Mehrzahl der untersuchten Proben die Anzahl der Aequivalente Kieselsäure zu der der Basen (Kalk und Alkali) in einem geringern Verhältnisse als 3 : 1 steht und dabei zugleich (mit Ausnahme von 11) die Aequivalentenzahl der Alkalien grösser als die des Kalkes ist, bei mehreren das Anderthalbfache, das Doppelte, ja das Vier- und bei Nr. 20 sogar mehr als das Neunfache beträgt. Bei den als mittlere Qualitäten bezeichneten, zu den guten Sorten indessen mehr hinneigenden Glassorten (vgl. Tabelle Ab) variirt das Verhältniss der Aequivalentenzahlen von Kalk und Alkali zwischen dem gleichen, dem anderthalbfachen bis zu dem doppelten Betrage, während in der Regel weniger als drei Aequivalente Kieselsäure auf jedes der Basen kommen. Ueberblickt man die Zahlen, welche die Zusammensetzung der guten Gläser ausdrücken, so treten gewisse Gesetzmässigkeiten hervor; aber es lässt sich daraus auf das Entschiedenste erkennen, dass diese Qualität der Gläser nicht durch ein Mischungsverhältniss bedingt ist, sondern dass bei mannichfacher Variation der Zusammensetzung Gläser von guter Beschaffenheit resultiren. Dabei zeigt sich nun eine Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der ihrer Bestimmung nach zusammengehörenden Gläser, während eine entschiedene Abweichung in der durchschnittlichen Zusammensetzung der verschiedenen Gruppen hervortritt. So haben z. B. die Fenstergläser der Mehrzahl nach etwas weniger als drei Aequivalente Kiesel-

säure auf jedes Aequivalent der Basen, während eine etwas kleinere Menge von Alkali als einem Aequivalente entspricht, auf jedes Aequivalent Kalk kommt. Die Zusammensetzung des Glases 41 entspricht näherungsweise dem Aequivalentverhältnisse: 6 Kieselsäure, 1 Kalk, 1 Alkali, welches bekanntlich als ein geeignetes angesehen wird. Aber nicht dieser Formel allein entspricht die Zusammensetzung der guten, widerständigen Gläser. Die Analyse der mit 39, 40 und 42 bezeichneten Schleifgläser lässt erkennen, dass der Gehalt an Alkali namhaft grösser als dem Aequivalentverhältnisse: 1 CaO : 1 K_2O oder Na_2O entsprechend ist, wogegen dann aber die Anzahl der auf jedes Aequivalent der Basen kommenden Aequivalente Kieselsäure mehr als das Dreifache beträgt. Hierdurch wird das bei andern an Kieselsäure ärmeren Glassorten als Missverhältniss sich darstellende Aequivalentverhältniss von Kalk und Kieselsäure compensirt. Vergleicht man z. B. die Zusammensetzung der mangelhaften Gläser 3, 4 und 5 mit der Zusammensetzung der guten Gläser 39, 40, 42, so stellt sich ein ähnliches Verhältniss in der Anzahl der Aequivalente von Kalk und Alkali, etwa 1 Kalk zu 1,5 Alkali, heraus, und doch haben sie bei ihrem verschiedenen Gehalt an Kieselsäure so wesentlich abweichende Eigenschaften. Bei guten Fenstergläsern dagegen erreicht meistens, wie oben bemerkt, die Menge der Kieselsäure nicht die dreifache Aequivalentzahl der Basen; dafür aber ist auf jedes Aequivalent Alkali etwas mehr als ein Aequivalent Kalk vorhanden. In der Möglichkeit der Ausgleichung eines für gewisse Fälle als ungünstig sich darstellenden Verhältnisses durch ein entsprechend grösseres Maass eines andern Bestandtheils beruht ein für die Glasindustrie besonders zu betonendes, entschieden sehr wichtiges Moment, weil ein gewisses Mischungsverhältniss einzelner Bestandtheile, so des Kalkes und der Alkalien, Eigenschaften der Gläser bedingt, welche dieselben für bestimmte Zwecke besonders geeignet machen. Die vorstehenden Analysen der bewährten Gläser, sowie der mittleren und der mangelhaften Gattungen geben ein ungefähres Bild von den Zahlenverhältnissen, welche eine derartige Ausgleichung mehr oder weniger bedingen. So ergiebt sich z. B., dass (22) bei einem Aequivalentverhältniss von 1 CaO zu 2,7 Na_2O durch 12,5 SiO_2 ersteres ungünstige Verhältniss noch nicht compensirt wird. Aehnliches gilt von den Gläsern 17 und 18. Bei den Beispielen von den Gläsern mittlerer Beschaffenheit, 26, 27, 28, ist der grössere Alkaligehalt (1,6 resp. 2 Aequivalente auf 1 Aequivalent Kalk) durch den grössern Gehalt an Kieselsäure, und der geringe Gehalt an Kieselsäure der 33 im wesentlichen durch den zurücktretenden Alkaligehalt ausgeglichen. Die Zusammensetzung *bewährter Fenstergläser* entfernt sich nicht weit von dem Aequivalentverhältniss: 6 SiO_2, 1 CaO, 1 Na_2O. Im Allgemeinen charakterisirt sich die Abweichung dadurch, dass ein geringerer Alkaligehalt, nämlich 0,7—0,9 Aequivalente Alkali auf 1 Aequivalent Kalk und ein durchschnittlich geringerer Gehalt als 6 Aequivalente Kiesel-

säure vorhanden ist, welche durch ersteres Verhältniss seine Ausgleichung findet. Die Untersuchung der als mangelhaft erkannten Proben ergab auch, dass, einer alten Erfahrung gemäss, die Kaligläser leichter als die Natrongläser der Veränderung unterliegen, und erwies dies bei Gläsern, welche bei ähnlichem Sättigungsverhältniss die Alkalien und den Kalk in einem ähnlichen Aequivalentverhältniss enthalten. Auffallend mangelhaft waren nämlich die Proben 4, 5, 10, obschon auf 1 Aequivalent Kalk nur 1,5 — 1,6 Aequivalente Kali kommen, und dabei nicht wesentlich weniger als 3 Aequivalente Kieselsäure auf jedes Aequivalent der Basen vorhanden sind. Von bleihaltigen Gläsern hat der Verf. nur eine geringere Anzahl untersucht, welche ergeben, dass sie durchschnittlich der Aequivalentenzahl nach weniger Alkali als die Kalkgläser enthalten. Das von den Optikern Schmidt und Haensch besonders bewährt befundene Flintglas (47) enthält ca. 3 Aequivalente Kieselsäure auf jedes Aequivalent der Basen (Bleioxyd und Alkali), das Alkali dagegen in einer wesentlich geringern Menge (1 PbO zu 0,34 K_2O) als bewährte Kalkgläser. Die Analyse des schon zum Beschlagen neigenden Flintglases 48 erweist einen geringern Gehalt an Kieselsäure, einen namhaft grössern an Bleioxyd, womit die geringere Beständigkeit desselben in Zusammenhang zu bringen ist. Das Flintglas 40 hat eine wesentlich abweichende Zusammensetzung und zeigt sehr auffällige Mängel. Die Resultate der Analysen der aus renommirten Hütten stammenden, bewährt befundenen Krystallgläser stehen im Einklang mit den Ergebnissen anderweitiger Untersuchungen.

Die im Vorstehenden angeführten Resultate der Analyse einer grössern Anzahl von Gläsern, welche zuvor auf ihre Qualität vergleichsweise geprüft worden waren, lässt erkennen, dass die Zusammensetzung vieler bewährter Kalkalkaligläser dem Aequivalentverhältnisse: 6 SiO_2, 1 CaO, 1 K_2O oder Na_2O sich nähert, dass aber auch bei guten Gläsern ein grösserer Alkaligehalt dann vorhanden sein kann, wenn durch einen mehr als 6 Aequivalente betragenden Gehalt an Kieselsäure solches sonst ungünstige Verhältniss compensirt wird; wogegen ein geringerer Kieselsäuregehalt dann zulässig erscheint, wenn dem Kalke gegenüber das Alkali zurücktritt. Von der Bestimmung des Glases hängt es der Regel nach ab, welcher Mischung der Vorzug gegeben wird; bei den Fenstergläsern kommen jetzt vielfach die an Kalk reicheren (im Verhältniss zu dem Kalk), an Alkali ärmeren Gläser vor, wobei dann aber auch der Erfahrung Rechnung getragen ist, dass ein grösserer Kalkgehalt den Glanz der Gläser erhöht. Bei den Schleifgläsern (d. h. bei den Kalkalkaligläsern) sind die an Alkali und zugleich an Kieselsäure reicheren Gläser vielfach vertreten, welche meistens härter sind, gute Politur annehmen und für diese Bestimmung besonders geeignet sich erwiesen haben. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gläsern ist der Gehalt an Thonerde ein nur geringer, und ist derselbe bei der Aufstellung des Aequivalent-

verhältnisses der Bestandtheile nicht in Betracht gezogen worden. Der Verf. beabsichtigt im Verein mit Adolf Frank die grössere Quantitäten Thonerde enthaltenden Gläser ebenfalls einer Untersuchung zu unterwerfen. —

H. E. Benrath[1]) bringt eine lehrreiche, ausführliche und kritische Besprechung der Arbeit von H. Macagno[2]) über die Zusammensetzung und die Zersetzbarkeit verschiedener Flaschenglassorten. — Bei der Analyse von böhmischen Verbrennungsröhren fand Konigel-Weisberg[3]):

	neuere	*ältere Fabrikation*
Kieselerde	76,41	75,14
Kalk	9,77	10,63
Thonerde und Eisenoxyd	0,89	0,36
Magnesia	—	0,22
Kali	10,96	12,91
Natron	1,38	—
	99,41	99,26

Um optische Gläser mit *farbigen Streifen* zur Abhaltung grellen Lichtes herzustellen, verwendet man nach J. F. Alt[4]) (in Nürnberg) (D. R. P. Nr. 293 vom 27. Juli 1877) weisses Krystallglas, welches auf einer Seite mit einem beliebigen Farbenglasguss emaillirt ist, schneidet daraus die benöthigten Stücke und schleift behutsam mit feinem Schmirgel von der bunten Seite so viel ab, als wünschenswerth erscheint. Ist die Schutzseite nach Bedarf vollendet, so geht das Schleifen der weissen Glasseite auf den gewöhnlichen Schalen vor sich, in der Weise, wie jedes Brillenglas optisch behandelt wird. Der Schliff der weissen Glasseite wird, wie bekannt, in Convex-, Concav- und Doppelfocus ausgeführt. Der periskopische Schliff auf beiden Seiten bietet grosse Schwierigkeiten dar, desgleichen der von Hohlgläsern. — Um die Anwendung von Kryolith zu vermeiden, stellt Josef Kempner[5]) (in Görlitz) Milchglas (D. R. P. Nr. 4991 vom 4. Juli 1878) her, indem er Gemenge von Feldspath, Flussspath für sich oder auch noch mit Schwerspath der Mischung von Soda oder Potasche und Sand zusetzt. (Feldspath ist zu gleichem Zwecke von M. Hock — Jahresbericht 1877 p. 503 — schon früher angewendet worden.) — J. Fahdt[6]) (in Dresden) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 1289 vom 14. Dec. 1877) auf eine Vorrichtung zum Schneiden und Abschleifen von Lampencylindern. —

1) H. E. Benrath, Dingl. Journ. 231 p. 145.
2) Jahresbericht 1878 p. 574.
3) Konigel-Weisberg, Dingl. Journ. 232 p. 191.
4) J. F. Alt, Dingl. Journ. 233 p. 310.
5) Josef Kempner, Dingl. Journ. 233 p. 263; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 710; Industrie-Blätter 1879 Nr. 16 p. 139; Chem. Zeit. 1879 Nr. 42 p. 613.
6) J. Fahdt, Dingl. Journ. 233 p. 311.

Ed. Donath[1]) brachte Notizen über die Verwendung des Schwerspathes in der Glasfabrikation. In Oesterreich wird der Glasindustrie unter dem Namen Tafelglascomposition ein Produkt offerirt, welches den Kalk und die Soda zum Theil ersetzen soll. Der Verf. fand darin:

Kieselsäure	3,07
Bariumsulfat	87,20
Calciumsulfat	1,73
Calciumcarbonat	3,62
Verbrennliches	4,26
	99,28

Es ist daraus ersichtlich, dass diese Substanz ein Gemisch von feingemahlenem natürlichem Schwerspath und Holzkohle ist; wurde dieselbe mit Wasser behandelt, so war in der That das an die Oberfläche aufsteigende schwarze Pulver deutlich als Holzkohle zu erkennen. Die betreffende Glasfabrik hat nun eine Reihe von Versuchen über die Verwendbarkeit dieser „Tafelglascomposition“ angestellt, aus welchen sich das nach den Angaben Benrath's[2]) und Ungerer's[3]) übrigens voraussichtliche Resultat ergab, dass der Schwerspath in gewissem Sinne sich thatsächlich zum theilweisen Ersatz des Kalkes und der Soda bezieh. eines anderen Alkaliflussmittels eigne. Der Baryt kann zwar nicht Kali oder Natron selbst nach stöchiometrischen Verhältnissen ersetzen; allein da bekanntlich mit der Vermehrung der Anzahl der Basen im Glase die Schmelzbarkeit desselben wächst, so kann in Folge der Hinzufügung desselben zum Glassatze die Menge der anderen basischen Oxyde und deshalb auch der besonders als Flussmittel wirkenden Alkalisalze verringert werden. Trotzdem und obwol auch die mit Barytverbindungen erschmolzenen Gläser grösseres specifisches Gewicht und grösseren Glanz besitzen, stehen einer ausgedehnteren Verwendung der ersteren, namentlich bei der Erzeugung der billigeren Glassorten, für unsere continentalen Verhältnisse die zu hohen Preise derselben gegenüber denen des Kalkes und des Glaubersalzes entgegen. Aus diesem Grunde allein hat auch die betreffende Glashütte von einer ausgedehnteren Verwendung dieser „Tafelglascomposition“ und des billigeren Schwerspathes selbst absehen müssen[4]). Der Verf. ermittelte ferner die Zusammensetzung von Spiegelgläsern. Es fanden sich:

1) Ed. Donath, Dingl. Journ. 233 p. 70—80.
2) Jahresbericht 1871 p. 413.
3) Jahresbericht 1870 p. 276.
4) Ueber die Verwendung des Schwerspaths in der Glasfabrikation vergl. Jahresbericht 1868 p. 369; 1871 p. 413, 415, 418; 1872 p. 396.

Bestandtheile	Deutsches Spiegelglas	Französisches	Rheinländisches	Sogen. deutsche Spiegelmasse	Englisches
Kieselsäure	71,45	73,64	72,22	71,02	72,32
Eisenoxyd und Thonerde	0,51	1,40	1,53	1,22	1,15
Kalk	11,16	14,58	15,45	9,15	12,64
Magnesia	Spuren	0,30	Spuren	Spuren	Spuren
Natron	16,17*)	10,90*)	10,80	18,61	13,18*)
	99,29	100,82	100,00	100,00	99,29

*) Direkt bestimmt, sonst wurde Na_2O als Rest gerechnet.

Wenn man bei Beurtheilung der Qualität dieser Gläser die Principien zu Grunde legt, welche O. Schott[1]) aus seinen Untersuchungen entwickelt hat, so ergeben sich folgende Resultate. Die von Schott unter IV und V (a. a. O. p. 668) in seiner Tabelle angegebenen Gläser entsprachen den Zusammensetzungen:

	IV	V
SiO_2 . .	71,8	75,3
CaO . .	13,4	11,7
Na_2O . .	14,8	13,0

Probe V konnte jedoch nicht mehr lauter verschmolzen werden, sondern zeigte schon an der Oberfläche unverschmolzene Sandkörnchen. Bei einem Verhältniss von 75 Kieselsäure zu 25 Basen scheint demnach die Verschmelzbarkeit für gewisse Temperaturen ihre Grenze erreicht zu haben. Das analysirte französische Spiegelglas steht nun bezüglich seines Kieselsäuregehaltes zwischen IV und V der von O. Schott erzeugten Gläser und besitzt einen höheren Kalkgehalt als dieselben. Nach O. Schott würde man ferner die speciell für das Spiegelglas erwünschten Eigenschaften durch einen hohen Kieselsäure- und Kalkgehalt erreichen können. Von den oben angegebenen Gläsern müsste demnach rücksichtlich seiner Zusammensetzung das französische Spiegelglas als das beste angesehen werden, welchem jedoch unmittelbar das rheinländische sich anschliesst. —

R. Meissner[2]) (in Thorn) will (D. R. P. Nr. 4181) die Griffläche der Mühlsteine aus Glas herstellen, und aus demselben Material H. L. Bucknall[3]) (in Bayswater) Eisenbahnschwellen. Nach Vonbriel und Beck[4]) (in Hanau) stellt man Dochte aus Glasfäden her; in Frankreich[5]) fangen mehrere grosse Glashütten an gläserne Weinfässer zu fabriciren. — Ferd. Fischer[6])

1) Jahresbericht 1875 p. 670.
2) R. Meissner, Dingl. Journ. 233 p. 317.
3) H. L. Bucknall, Dingl. Journ. 233 p. 318.
4) Dingl. Journ. 233 p. 317.
5) Dingl. Journ. 233 p. 317.
6) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. 231 p. 380.

bringt eine sehr vollständige Zusammenstellung der Anwendungsarten des Wasserglases. — Monot[1]) bringt einige Notizen über Aventurin, den man stets durch Reduktion des Kupfers durch Eisen erhalte, und über Vermeil (ein rothes, dem Haematinon wol ähnliches Glas? d. Red.), welches letztere man darstelle, indem man in mit kupferreichem Ueberfangsglas überzogenes Krystallglas während der Fabrikation reducirende Gase einblase. —

Ueber eine Verwendung der Schiesswolle zur Glasversilberung liegt eine Mittheilung von R. Böttger[2]) vor. Behandelt man Schiesswolle, nachdem sie zuvor durch und durch befeuchtet worden, einige Minuten lang mit Natronlauge in der Siedehitze, so löst sie sich (und besonders leicht die von den Photographen benutzte Collodiumwolle) zu einer bräunlichen Flüssigkeit auf, die dann, mit einer grösseren Menge destillirten Wassers versetzt, zur Reduktion einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxydammoniak, in welcher jedoch das Ammoniak nicht vorwalten darf, dienen kann. Versetzt man nämlich diese Silberlösung mit einigen Tropfen obiger Collodiumlösung, füllt damit ein wohlgereinigtes Hohlglas, erhitzt es im Wasserbade einige Minuten lang bis auf circa 96° C., dann erscheinen die Innenwände des Hohlglases aufs Schönste versilbert. (Diese gewiss sehr brauchbare Methode der Glasversilberung hat nun das für den Verf. Unangenehme, dass sie im Wesentlichen von H. Vohl[3]) und aus dem Jahre 1849 herrührt. d. Red.) — Zur Glasvergoldung[4]) wird folgende Vorschrift empfohlen. Man stellt ein Bad her aus einer Goldlösung — 6—7 Grm. Gold als Goldchlorid auf ein Liter Wasser — einer Lösung von Natronhydrat, die 40 Grm. Aetznatron auf 1 Liter Wasser gelöst enthält. Man mischt dann 4 Theile Goldlösung und 1 Theil Natronlösung und versetzt 1 Liter dieses Gemenges mit dem Reduktionsmittel. Als solches ist unter anderen auf die angegebene Flüssigkeitsmenge zu verwenden: 1) 3 Cubikcentim. reines Glycerin, welches vor dem Zusatze mit gleich viel von obiger Natronlösung verdünnt wird. 2) 40 Cubikcentim. Propyl-, Butyl- oder Amylalkohol. Die Ausscheidung beginnt sofort nach allen Seiten hin; verwendbar ist indessen nur die Ausscheidung von unten nach oben, man muss deshalb den zu vergoldenden Gegenstand auf die Flüssigkeit bringen. —

Wilhelm Grünne[5]) (in Berlin) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 6676) auf ein Verfahren, auf Glas und Porcellan eingeätzte Zeichnungen und Schriftzüge erhaben und mattirt hervortreten zu lassen. Unveränderliche Zeichnungen

1) Monot, Monit. scientif. 1879 Nr. 446.
2) R. Böttger, Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a/M. 1877/78 p. 23; Chem. Centralbl. 1879 p. 752.
3) Vergl. Liebig und Kopp, Jahresbericht 1849 p. 473.
4) Monit. de la verrerie 1879 Nr. 12; Industrie-Blätter 1879 Nr. 16 p. 188; Sprechsaal 1879 Nr. 20 p. 175.
5) Wilhelm Grünne, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 p. 274; Industrie-Blätter 1879 Nr. 37 p. 337.

auf Glas werden auf kaltem chemischen Wege durch Aetzen mit wässeriger Flusssäure erhalten, wobei an den entsprechenden Stellen eine Deckmasse angewendet wird, welche der Flusssäure Widerstand leistet. Die wässerige Flusssäure löst das Glas auf, ohne auf das Aussehen des zurückbleibenden Theiles einen sichtbaren Einfluss zu üben, infolge dessen erscheint die erhaltene Zeichnung für Auf- und Durchsicht schwach markirt; durch mechanisches Mattiren wird der beabsichtigte Effekt erst erhalten, die hochliegenden Stellen werden rauh geschliffen, so dass abwechselndes Matt und Blank nun die Zeichnung bildet. Die Zeichnungen müssen tief geätzt werden, damit die tiefliegenden Stellen beim mechanischen Mattiren nicht getroffen werden, es müssen daher alle nicht bezeichneten Theile der Oberfläche mit einer Deckschicht überzogen werden, um sie nicht durch die Flusssäure unnöthig zerstören zu lassen. Das Verfahren des Patentinhabers, welches alle diese einer allgemeineren Anwendung der Glasätzung entgegenwirkenden Umstände beseitigt, setzt Jedermann in den Stand, Glas wie Papier zu stempeln, zu bezeichnen, zu verzieren. Das demselben zu Grunde liegende Princip ist folgendes: Die Eigenschaft der Flusssäure, Glas blank zu ätzen, die Zeichnung aber nicht, wird benutzt, wie bei dem bisherigen Verfahren, mit absolut Widerstand leistender Deckmasse ausgeführt, sondern mit einer durchlässigen, die nur bis zu einem gewissen Zeitpunkt schützt, dann angegriffen wird und nach Beendigung der Operation die erhaben liegende Zeichnung mit markirtem matten Ansehen zeigt. Um diese Aufgabe praktisch zu lösen, dient die schwache Widerstandsfähigkeit fast aller in der Technik benutzten Lacke, Oelfirnisse, Oellacke, fetten Druckfarben u. dgl., mit Ausnahme der Lösungen von Asphalt, Guttapercha, Kautschuk. In dünner Lage weichen sie der Flusssäurelösung in Wasser, wenn diese concentrirt ist, schon in Sekunden, dieselben mögen noch so fest angetrocknet sein. Werden dieselben nun einfach für obige Zwecke angewendet, so liefern sie zwar eine Zeichnung, aber sehr schwach markirt und blank, stäubt man dieselben nach dem Aufbringen auf die Oberfläche mit mechanisch fein zertheilten Pulvern von Metall, Kopal, überhaupt der Flusssäure längeren Widerstand leistenden Pulvern ein und lässt diese mit antrocknen, so erhält man nach dem Behandeln mit Flusssäure mattirt erhabene Zeichnungen direkt. Dies ist das Wesentlichste der Erfindung; aus derselben ergeben sich für die praktische Benutzung folgende Vortheile: Da schnell und nicht tief geätzt wird, bedarf es auch für die nicht bezeichneten Stellen der Oberfläche keines besonderen Abdeckens mit Schutzmitteln. Da nur schwach deckende Deckmittel erforderlich sind, welche für die alten Verfahren total unbrauchbar wären, so lassen sich zum Aufbringen der Zeichnung selbst nicht nur alle üblichen Methoden des Zeichnens mit Pinsel, Stichel, Feder, Schablone u. s. w. anwenden, sondern es lassen sich leicht Uebertragungen von Abdrücken aller mechanischen Druckverfahren, Typographie, Lithographie, Kupfer-, Zink-, Glasdruck

und andere ausführen; ebenso elastische Stempel und Formen mit Leichtigkeit benutzen. Da es im Belieben steht, dickere oder dünnere Deckmittel zu verwenden, ebenso gröbere oder feinere Pulver zum Einstäuben zu nehmen, so lässt sich das Matt mit verschiedenem Korn herstellen. In einer Aetzung lassen sich mithin verschiedene abgestufte Zeichnungen bezw. Töne in denselben erzeugen. Die praktische Ausführung geschieht in folgender Weise: Der betreffende Gegenstand wird mit der Hand, mit Stempel oder durch Umdruck mit der Zeichnung versehen. Als Material dazu dient ein Oellack, der mit etwas Farbe versetzt ist, um auf transparentem Glas sichtbar zu sein. So wie der Abdruck der Zeichnung gemacht ist, wird derselbe mittelst weicher Pinsel oder Bäuschchen von Baumwolle mit Pulver von fein zertheiltem Metall oder Kopal eingestäubt. Nach dem Trocknen der Zeichnung wird der Gegenstand mit der bezeichneten Stelle in Flusssäurelösung getaucht oder letztere wird darüber gepinselt, bis nach einigen Sekunden das Pulver sich abzulösen beginnt. Dann wird der Gegenstand mit Wasser abgespült. Es ist bei diesem Verfahren nicht einmal ein besonderes Entfernen der fetten Deckschrift nöthig, die Flusssäure zerstört dieselbe so, dass sie sich im Wasser ohne weiteres abspült. —

A. W. Wright[1]) erfand ein Verfahren, um *auf elektrischem Wege* Metallüberzüge zu erhalten, die zur Herstellung von Spiegeln dienen können. Dieses Verfahren beruht auf der Thatsache, dass Metalle unter der Einwirkung einer kräftigen elektrischen Entladung im luftverdünnten Raume sich verflüchtigen und als dünne Schicht auf kälteren Theilen des Apparates niedergeschlagen werden. Der Verf. benutzte zu diesen Versuchen zuerst einfache mit verdünnter Luft gefüllte Glasröhren, in denen die Entladung stattfand, wobei das zu verflüchtigende Metall den negativen Pol bildete. Diese Metallüberzüge konnten von einer solchen Feinheit hergestellt werden, dass die Schicht kaum Metallglanz zeigte und nur wenig die Intensität des durchgelassenen Lichtes beeinflusste, andererseits wurden vollständig undurchsichtige Schichten erhalten, wenn man die Wirkung des Stromes längere Zeit andauern liess. Die so erhaltenen Metallüberzüge waren von aussen gesehen sehr glänzend, aber die Beschaffenheit der inneren Oberfläche konnte nicht gut beobachtet werden und die Natur des Processes liess es wahrscheinlich erscheinen, dass der Ueberzug eine matte oder selbst rauhe Oberfläche besitzen würde. In der Absicht die Metallschichten in einer für die Untersuchung geeigneteren Form zu erhalten, wurde nach einer Veränderung des Apparates gestrebt, mittels welcher die Ueberzüge auf Planglasstücken erhalten werden konnten. Zuerst wurde dies dadurch erreicht, dass schmale Glasstreifen von der Seite der Elektrode aus in die Glasröhre eingeschoben wurden und man

1) A. W. Wright, American Journ. of sienc. and arts 1879 XVI p. 320; Monit. scientif. 1878 Nr. 441 p. 1065; Industrie-Blätter 1878 Nr. 3 p. 21; 4 p. 30; 5 p. 45; Chem. Zeit. 1878 Nr. 10 p. 80; Chem. Centralbl. 1878 p. 267.

erlangte dabei recht gute Resultate. Da jedoch der zunächst gelegene Theil der Platte eine grössere Menge Metall aufnahm, so war die Schicht nicht gleichmässig stark und es musste ein besonderer Apparat construirt werden, in dem die Stellung der Elektrode und der Platte zu verändern war, damit letztere an allen Theilen der zu bedeckenden Fläche in gleicher Weise beeinflusst werde. Dies wurde durch folgenden Apparat erreicht. Eine an ein Glasrohr von 25 Centim. und 15 Millim. Durchmesser geblasene ziemlich starkwandige Glaskugel von ungefähr 7 Centim. Durchmesser diente als Recipient. Das der Glasröhre gegenüberliegende Ende der Kugel wurde abgeschnitten, so dass eine Oeffnung von 40 Millim. Durchmesser entstand, und der Rand in einer Ebene senkrecht zur Achse der Röhre abgeschliffen. Das Ende der letzteren wurde in der Flamme etwas verengt und ein Glashahnstopfen darin mit befestigt. Ein Stückchen darüber wurde ein Platindraht eingeschmolzen, der als positiver Pol diente. Der Deckel des Gefässes wird hergestellt, indem man von einer ähnlichen Kugel einen gleich grossen Theil abschneidet, so dass aber dieser Theil den Röhrenansatz trägt, und die beiden Kugeln bis zum dichten Schluss zusammenschleift. Nach dem Zusammensetzen machte das Bestreichen der äusseren Verbindungsstelle mit etwas Kitt den Verschluss vollkommen luftdicht. Das Rohr oder der Hals des Deckels war 5 Centim. lang und ebenfalls am Ende durch Ausziehen etwas verengt. In das Ende war ein kleines dickwandiges Rohr gekittet, welches sich bis gegen den Mittelpunkt der Kugel erstreckte. In diese Röhre wurde ein Platindraht gebracht und an der Spitze eingeschmolzen, indem man genug überstehen liess, um daraus eine kleine Oese zum Anhängen des Leitungsdrahtes zu bilden. Das innere Ende des Drahtes endigte ungefähr 1 Centim. von dem unteren Ende des Glasrohres. In das letztere wurde ein Draht aus dem niederzuschlagenden Metalle geschoben, welches stets den negativen Pol bildete. Der Theil des Drahtes in der Röhre war lang genug, um einen guten Contakt mit dem Platindraht zu sichern und war der Draht ausserdem etwas gebogen, um durch Reibung seinen Platz innezuhalten. Bei einigen Versuchen diente als Deckel ein Glastrichter, dessen Hals etwas länger blieb, um dem schwingenden Pole mehr Raum zu lassen und das den Pol tragende Rohr wurde in das Ende luftdicht eingeschliffen.

Zur Unterstützung der Platte diente ein kleines Uhrglas, ungefähr 3 Centim. im Durchmesser, an welches ein Glasfaden mit der Löthflamme angeschmolzen und dann zu einer Schlinge gebogen war, so dass das Ganze wie eine Wagschale aufgehangen werden konnte. Ein kleiner Glashaken war auch an der Seite der starken Glasröhre befestigt, welche die Elektrode enthielt und an diesem Haken wurde die Schale so aufgehangen, dass sie in allen Richtungen frei schwingen konnte. Die so befestigte Schale war ungefähr 15 Millim. unter dem Ende der Röhre aus der die Elektrode hervorragte: letztere konnte durch Herauf- oder Herunterschieben in ihrer Hülle nach Bedarf genähert werden.

Durch leichtes Neigen der Kugel konnte das Ende des Drahtes bequem über irgend einen Punkt der Platte gebracht werden. Bei einigen Versuchen war die Platte feststehend, indem sie auf einem kleinen Dreifusse von Glasfäden oder einfach auf dem Boden der Glaskugel ruhte. In diesem Falle war das die Elektrode haltende Rohr nahe dem Ende vereinigt, indem die beiden Theile durch Haken und Schlinge von Platin- oder Magnesiumdraht verbunden waren. Durch geeignetes Bewegen der Platte konnte die Elektrode so alle Theile der Platte durchlaufen. War der Recipient in dieser Weise eingerichtet und geschlossen, so wurde er mit einer Sprengel'schen Luftpumpe verbunden. Mit einer solchen kleinen Luftpumpe gewöhnlicher Construktion, welche durch Schlauch und Hahn mit dem Apparate verbunden war, wurde der ganze Apparat so weit als möglich ausgepumpt und trockenes Wasserstoffgas zugelassen; diese Operation wurde 3 Mal wiederholt, um Luft und Feuchtigkeit zu entfernen und mit der Quecksilberluftpumpe vollendet. Der Grad der nöthigen Verdünnung variirte etwas, je nach dem niederzuschlagenden Metalle, überschritt jedoch kaum 2,5 Millim.; mit Platin wurden die besten Resultate erhalten, wenn die Verdünnung 1,5—1,75 Millim. betrug. Die Anwendung des Wasserstoffes ist nicht in allen Fällen nöthig, da auch bei Gegenwart von atmosphärischer Luft im Recipienten einige Metalle vollkommen niedergeschlagen werden können. Es ist dies besonders der Fall mit Gold; Platin, obgleich sich dasselbe für gewöhnlich nicht leicht mit Sauerstoff verbindet, überzieht sich bei Gegenwart von Luft im Recipienten mit einer trüben Schicht, die offenbar das blaue Oxyd ist. Die Elektrode selbst wurde durch einen kleinen gewöhnlich nur $^1/_4$ Millim. starken Draht gebildet, der am Ende zu einem 3 oder 4 Millim. im Durchmesser haltenden Kreis gebogen war, dessen Ebene senkrecht zu dem geraden Theile des Drahtes in der Glasröhre und parallel zur Oberfläche der darunter befindlichen Glasplatte war. Seine Entfernung von der Glasplatte betrug gewöhnlich ungefähr gegen 3 Millim., doch wären Abweichungen hiervon möglich. Ist er weiter entfernt, so geht der Process der Ablagerung viel langsamer vor sich, obgleich die Resultate in den meisten Fällen ebenso gut ausfallen, als wenn er nahe ist. War die Verdünnung genügend, so wurde der Hahn geschlossen und der Apparat zur grösseren Bequemlichkeit bei Anwendung des Stromes von der Pumpe entfernt. Der verwendete elektrische Apparat bestand aus einem Induktionsstrome, der Funken von 4—5 Centim. Länge gab und einer Batterie, deren Stärke nach Umständen verändert werden konnte. Dieselbe bestand gewöhnlich aus 3—6 Grove'schen Elementen, welche nicht vollständig oder mit etwas schwächerer Säure als gewöhnlich gefüllt wurden und einer Tauchbatterie von 5 Elementen, von denen 1, 2 oder mehr nach Bedarf gebraucht wurden, indem das Ganze zu einer continuirlichen Kette vereinigt war. Indem die Platten der Tauchbatterie mehr oder weniger eingetaucht wurden und durch Veränderung der Anzahl Elemente konnte die Kraft des Stromes schnell innerhalb

der verlangten Grenzen regulirt werden. Die verschiedenen Metalle erforderten Ströme von verschiedener Stärke und die für jedes geeignetste musste durch den Versuch bestimmt werden. In den meisten Fällen schien es am geeignetsten, die Stromstärke so zu reguliren, dass die Temperatur der Elektrode kaum die Rothglut erreichte und kaum röthlich erschien. Bei leichter schmelzbaren Metallen war die Temperatur natürlich niedriger. Das Metall wird thatsächlich durch die Entladung verflüchtigt, wie aus der Thatsache erhellt, dass mit dem Spectroskop die charakteristischen Spectrallinien des betreffenden Metalles gesehen werden und die Metallschicht durch die Condensation des Dampfes auf der kühleren Oberfläche des Glases gebildet wird. Zur Herstellung von Metallschichten mit glänzender Oberfläche darf die Herstellung des Stromes nicht so gross sein, dass ein Theil des Metalles in Form von Metallpulver niedergeschlagen wird.

Der Hauptzweck der Untersuchung war, Ueberzüge verschiedener Metalle auf dünnen Stückchen Flachglas zu erhalten, um einige optische Eigenschaften der Metalle zu erforschen. Der Apparat erfüllte seine Aufgabe vollständig und es wurden schöne Schichten von Gold, Silber, Platin und Wismuth leicht und sicher erhalten. Wie erwähnt schien es wahrscheinlich, dass die Oberfläche der Niederschläge matt sein würde, aber der erste Versuch zeigte, dass diese Voraussetzung incorrect war und die aus dem Recipienten hervorgehenden Ueberzüge zeigten eine Oberfläche von ausgezeichneter Vollendung und glänzendster Politur. Dieselbe kann nur mit der Oberfläche von reinem Quecksilber verglichen werden, indem sie an Glanz Alles übertrifft, was durch die gewöhnlichen Polirmethoden zu erreichen ist. Dieser Umstand versprach zugleich eine werthvolle Anwendung zur Herstellung von Spiegeln für optische Zwecke und die folgenden Versuche waren auf dieses Ziel gerichtet. Die ersten Spiegel wurden auf dünnen Glasscheiben hergestellt, wie solche gewöhnlich als Deckgläser für mikroskopische Präparate in Anwendung kommen und wurden hierzu die fehlerfreiesten und die mit bester Oberfläche ausgesucht. Mittelst einer sehr empfindlichen Probirwage konnte das Gewicht der Glasscheiben vor und nach dem Ueberziehen mit Metall bis auf hundertstel Milligramm genau festgestellt werden und hiernach war es leicht, in jedem Falle die Dicke der Metallschicht zu berechnen. Auf diese Weise kann die relative Durchsichtigkeit der verschiedenen Metalle bestimmt werden und ferner die Beziehung der Menge des durchgelassenen Lichtes zu der Dicke der passirten Metallschicht. Die besondere Besprechung dieser und einiger anderer interessanter Fragen über die optischen Eigenschaften der Metalle sei für später aufgeschoben und seien hier nur die Resultate einiger Messungen erwähnt, die angestellt wurden, um die Maximalstärke einer solchen Schicht, die noch Licht durchlässt, zu bestimmen, d. h. die Stärke einer Schicht, welche nur einem unbedeutenden Antheile der auffallenden Strahlen den Durchgang gestattet. Da der Metallglanz allmälig mit zunehmender Stärke der Schicht erscheint und

daraus zu schliessen ist, dass das Licht in der That diese Substanzen bis zu einer gewissen Tiefe durchdringt, so war es wichtig zu bestimmen, wie stark die Schicht zur Herstellung eines guten Glasspiegels sein müsse.

Zu diesem Ende wurden Versuche mit Gold und Platin gemacht und der Process wurde fortgesetzt, bis die Metallschicht gerade die Eigenschaft vollständiger Undurchsichtigkeit erreicht hatte. Entfernte man dieselben jedoch aus dem Recipienten, so wurde in beiden Fällen gefunden, dass ein sehr geringer Antheil des Lichtes noch durchgelassen wurde; wurden dieselben dicht ans Auge gehalten, so konnten glänzende Gegenstände, wie die Sonne oder eine helle Flamme durch dieselben gesehen werden. Die Stärke der Goldschicht betrug 0,000183 Millim., die des Platins 0,000174 Millim. oder annähernd $^1/_4$ der Länge einer Lichtwelle am rothen Ende des Spektrums. Das Gold, obgleich dicker als das Platin, lässt merklich mehr Licht hindurch und dies beweist, dass es das durchsichtigere der beiden Metalle ist. Da die für Spiegel verwendeten Schichten viel dünner als die erwähnten sein könnten, ohne eine merkliche Veränderung der Intensität des reflektirten Lichtes, so ist es offenbar, dass man einen guten Glasspiegel erhalten kann, auch wenn das Metall gleichmässig nicht bis zur vollen Undurchsichtigkeit niedergeschlagen wird. Eine Platinschicht von $^1/_5$ der Dicke der beschriebenen bildet einen glänzenden Spiegel, der nur einen sehr geringen Procentsatz des Lichtes hindurchlässt. Die durch den Gebrauch der beweglichen Elektrode erreichte vollkommene Controle des Processes, ermöglichst es sogar, lokale Ausbesserungen einer fehlerhaften Form vorzunehmen oder einen sphärischen Spiegel parabolisch zu machen, indem man das Metall in einer gegen den Mittelpunkt anwachsenden Schicht ablagert, obgleich es natürlich besser ist, diese langwierige Operation durch Herstellung einer vollkommenen Gestalt des verwendeten Glases zu vermeiden.

Von den zur Herstellung von Spiegeln geeigneten Metallen erscheint das Platin als das werthvollste. Gut polirt, steht es dem Silber an reflektirender Kraft und Freisein von Farbe wenig nach, es wird nicht trübe durch Oxydation oder die Einwirkung schwefelhaltiger Gase, und ist es durch atmosphärische Ablagerungen glanzlos geworden, so kann seine Oberfläche durch Waschen mit Wasser oder Säuren gereinigt werden; ein bedeutender Vortheil. Nach der hier beschriebenen Methode kann es sehr leicht auf Glasflächen niedergeschlagen werden und man kann so Spiegel mit höchst vollkommener Oberfläche herstellen, ohne zu deren Vollendung nachher noch eines einzigen Handgriffes zu bedürfen. Im Laufe vorliegender Untersuchung wurden mehrere derartige Spiegel aus concaven Glaslinsen angefertigt und sehr befriedigende Resultate erlangt. Das Metallhäutchen adhärirt stark am Glase und falls dasselbe genügend dick ist, erscheint es sehr fest und hart. Bei Spiegeln, welche nach der gewöhnlichen Methode versilbert sind, ist oft der Umstand störend, dass Feuchtigkeit zwischen Glas und Metall

eindringt und schliesslich die Lostrennung des letzteren bewirkt. Bei den nach dem neuen Verfahren hergestellten Spiegeln liegt die Metallhaut so dicht an, das ein solches Loslösen unmöglich ist. Um dies zu zeigen, wurde ein kleiner Silberspiegel in ein Glas Wasser gethan, worin er 2 Wochen lang blieb, und ausserdem wiederholt angefeuchtet und wieder getrocknet wurde, ohne dass er die geringste Neigung zeigte, das Eindringen von Flüssigkeit zu gestatten. Aehnliche Resultate wurden auch mit Platin und Goldüberzügen erhalten. Mit Silber gelingt die Operation ebenso gut, doch ist es schwieriger, so gute Oberflächen wie mit Gold und Platin zu erhalten. Das Metall verflüchtigt sich äusserst leicht bei Einwirkung des Stromes und die Energie der Entladung darf nicht zu gross sein. Von verschiedenen, mit diesem Metalle angestellten Versuchen war derjenige der gelungenste, bei welchem nicht nur die Verdünnung des Recipienten geringer war, als in anderen Fällen gebraucht wurde (sie betrug nur gegen 3 Millim.), sondern auch die Elektrode war entfernter von der Platte und die Batterie schwächer. Hierbei fand eine langsame Einwirkung statt, doch wurde eine ausgezeichnete Metallschicht erzielt.

Durch einen starken Strom entsteht rasch ein Niederschlag von schönem Glanze, aber die Oberfläche hat eine gelbliche Farbe. Sie verdankt dieselbe vielleicht theilweise einer geringen Oxydation, scheint aber theils auch dadurch bedingt zu sein, dass ein Theil des Metalles in Form von feinem Pulver niedergeschlagen ist, indem der Silberdampf, welcher von der Elektrode gegen die entfernteren Theile der Platte strömt, theilweise darauf condensirt wird und in sehr kleinen Partikelchen darauf fällt. Dass die Erscheinung hierauf beruht, zeigte sich bei einem der Experimente, bei dem eine viel stärkere Batterie verwendet wurde. Die ganze innere Oberfläche der Kugel war in kurzer Zeit mit Metallpulver bedeckt, welches an den dünnsten Schichten intensiv purpurroth erschien und sich bis zum tiefsten Blau an den stärksten Schichten abstufte und war die Farbe dieselbe für durchgelassenes Licht wie für reflektirtes. Der Metallglanz fehlte, obgleich er schnell erschien, wenn ein Theil des pulverigen Ueberzuges, der leicht entfernt werden konnte, unter gelindem Drucke gegen die Oberfläche des Glases gerieben wurde. Der Fehler wurde bis zu einem Grade dadurch gehoben, dass die Elektrode mit einer kleinen Glasröhre umgeben wurde, welche ca. 3 Millim. darüber hinausragte, um die Oberfläche der Platte bis auf einen Zwischenraum von nur 1 bis 2 Millim. frei zu halten. Es verhinderte dies die seitliche Entladung und beschränkte deren Wirkung auf einer begrenzten Fläche unmittelbar unter dem Ende des Drahtes. Die mattgelbe Farbe entfernt man mit der grössten Leichtigkeit durch gelindes Reiben der Oberfläche mit weichem Gemsleder und etwas Polirroth, und das Metall ist so hart, dass, wenn die Operation sorgfältig ausgeführt ist, die Politur gar nicht oder sehr wenig wirksam ist. Selbst dann ist das Metall jedoch nicht vollständig weiss, sondern zeigt noch einen schwach gelben Schein. Es ist wohl bekannt, dass das Silber

kein vollkommen weisses Metall ist, denn Licht, welches wiederholt von polirten Oberflächen dieses Metalles reflektirt ist, erscheint gelb oder röthlichgelb, obgleich die Farbe nicht wahrnehmbar ist, wenn das Licht nur einmal reflektirt ist. Die wahre Ursache der gelblichen Farbe ist möglicher Weise in der Zartheit der Schicht zu suchen, welche, in dieser Weise hergestellt, im durchgelassenen Lichte eine schöne intensiv blaue Farbe besitzt. Ist diese Schicht nicht zu dick, so mag der Betrag der blauen Strahlen, welche sie hindurchlässt, genügen, um durch ihre Absorption den reflektirten Strahlen eine wahrnehmbare gelbe Färbung, die Complementär-Farbe, zu ertheilen. Wenn dies wirklich der Fall wäre, so würde die Färbung mit der Dicke der Schicht schwächer werden und verschwinden, wenn dieselbe undurchsichtig wäre. Einige der erlangten Resultate scheinen dieser Ansicht günstig zu sein und ihre wahrscheinliche Gültigkeit wird durch die unten beschriebenen Thatsachen erhärtet, doch sind weitere Experimente nöthig, um die Frage in befriedigender Weise zu entscheiden. Aus der Untersuchung ergab sich, dass die Farbe des Lichtes, welches eine Metallschicht passirt hat, etwas je nach der Dicke des Metallhäutchens variirt. Dies war am Golde bekannt, und Versuche haben gezeigt, dass dies auch mit Platin und Wismuth der Fall ist. So erscheint das letztere in sehr dünner Schicht bläulich grau, während eine viel dickere Schicht bräunlich erscheint. Platin in einer dünnen Schicht zeigt einen gräulichen Schein, welcher mit der Dicke der Schicht bis zu einem eigenthümlichen bräunlichen Dunkel wie Sepia variirt, indem es ein Bräunlichgelb und schliesslich ein tiefes Gelb, selbst etwas nach Orange hin in den dicksten Schichten erreicht. Nun ist diese Farbe fast genau derjenigen complementär, welche von Silber durchgelassen wird, und es bietet sich die Möglichkeit, Spiegel herzustellen, welche in reflektirtem Lichte weiss sind, indem man zuerst eine dünne Silberschicht und über diese eine solche von Platin erzeugt, indem man die relative Stärke der beiden Schichten dadurch passend regulirt, dass man die Farbe des transmittirten Lichtes beobachtet. Ein Versuch, welcher mit einer runden Planglasscheibe angestellt wurde, gelang vollständig, indem das Platin schnell auf das Silber niedergeschlagen wurde, dessen gelbliche Farbe es gänzlich entfernte und eine weisse und glänzende Oberfläche erzeugte. Im durchgelassenen Lichte hat die Schicht, wie vorausgesetzt, eine rein neutrale Farbe und zeigt keinerlei irgendwie wahrnehmbare Farbe.

Der Werth einer solchen Combination für Spiegel ist offenbar. Obgleich sorgfältige Messungen angestellt wurden, kann doch nicht behauptet werden, dass die absolut reflektirende Kraft vermehrt ist; die Weisse der Schicht und der Schutz der Oberfläche durch einen Ueberzug von einem unveränderlichen Metalle sind wesentliche Vortheile. Bei der Construktion grosser Spiegel wird man wahrscheinlich auch eine wesentliche Zeitersparniss dadurch erreichen, indem das Silber bedeutend schneller und leichter als Platin niedergeschlagen wird. Das Verfahren kann auch mit grossem Vortheile zur Herstellung der Solargläser

für Teleskope angewendet werden, da die gemischte Metallschicht direkt auf die Oberfläche der Linse gebracht werden kann und dick genug ist, um die Intensität des Lichtes nach Wunsch zu verringern. Ein nahezu oder ganz farbloses Bild könnte auf diese Weise erlangt werden und die Strahlen würden weniger beeinflusst, als durch die Einschaltung eines dunklen Glases der gewöhnlichen Art.

Wie bereits oben bemerkt, wurden auch einige Versuche mit Wismuth gemacht und ein Spiegel mit ausgezeichneter Oberfläche erhalten, aber das Metall steht dem Platin an Glanz nach und hat eine ausgesprochene Farbe. Die grosse Leichtigkeit, mit der man einen Ueberzug damit herstellen kann, mag seinen Gebrauch zu Spiegeln in gewissen Fällen empfehlen, für die meisten Zwecke jedoch sind andere Metalle vorzuziehen. Versuche, Spiegel mit Eisen und Nickel herzustellen, waren nur theilweise erfolgreich, da es sehr schwierig war, eine Färbung durch Oxydation zu vermeiden. Es wurden jedoch einige gute Eisenniederschläge hergestellt, welche sehr glänzend ausfielen. Sie waren ausserordentlich hart und waren so fest mit dem Glase verbunden, dass es zuerst schien, als wären sie damit verschmolzen. Wurde jedoch die Metallschicht durch eine Säure aufgelöst, so zeigte sich das Glas durchaus nicht verändert. Eine merkwürdige Eigenschaft des so erhaltenen Eisens ist seine chemische Passivität. Schichten, die 6 Monate zuvor hergestellt waren und frei der Luft ausgesetzt wurden, welche ausserdem zeitweise ausserordentlich mit Feuchtigkeit beladen waren, zeigten nicht die geringste Veränderung. Salpetersäure brachte auf den Niederschlag kaum eine Wirkung hervor und Königswasser wirkte darauf ungefähr ebenso schnell wie auf Platin. Dieses Verhalten mag von der ausserordentlichen Feinheit der Schicht herrühren, welche bedingt, dass selbst die äusseren Theilchen des Eisens sich innerhalb des Wirkungskreises der Glasmoleküle befinden und so durch eine Kraft gehalten werden, welche der Anziehung der Reagentien, welche für gewöhnlich das Eisen energisch angreifen, sich entgegenstellt und sie neutralisirt.

Es ist durchaus nicht nöthig, dass der Gegenstand, worauf das Metall niedergeschlagen werden soll, ein nichtleitendes Material sei. Dies beweist schon das Faktum, dass der Process weiter geht, nachdem das Glas mit einer vollkommen zusammenhängenden Metallschicht von beträchtlicher Dicke überzogen ist. Der erfolgreiche Versuch, ein versilbertes Glas auf diese Weise mit Platin zu überziehen, ist ein weiterer Beweis für diese Thatsache. Um noch vollständiger die Frage zu entscheiden, ob ein Niederschlag auf einem soliden Stück Metall hervorzubringen sei, wurde eine kleine Silbermünze in das Schälchen unter einer Elektrode von Gold gelegt. Sie war binnen wenigen Minuten mit einem schönen Ueberzuge des letzteren Metalles versehen; derselbe war sehr hart, adhärirte vollkommen und zeigte auch die ihm eigenthümliche Farbe und Glanz. Beim Beginn des Processes hatte der Ueberzug eine grünliche Färbung von eigenthümlichem Effekte.

Als ein Beispiel für die Anwendbarkeit des Verfahrens für praktische Zwecke mag hier über die Resultate einiger Versuche bei Herstellung eines kleinen Gregoriani'schen Fernrohres berichtet werden, dessen Spiegel sehr erfolgreich nach der beschriebenen Methode platinirt wurden. Der grosse Spiegel hat einen Durchmesser von etwas weniger als 4 Centim. und sowol dieser als auch der kleinere erscheinen in Bezug auf die Oberfläche absolut fehlerfrei. Da nur gewöhnliche Linsen verwendet wurden, so ist die Leitung des Instrumentes nicht bedeutend, jedoch hinreichend gut, um zu der Versicherung zu berechtigen, dass die Methode bei der Herstellung von Spiegeln ausgezeichneter Qualität für optische Zwecke gute Dienste leisten wird. Die Grösse des Apparates, welche zum bequemen Experimentiren nothwendiger Weise gering sein muss, erlaubte nicht die Anwendung grösserer Spiegel als dieser, es ist jedoch nicht zu bezweifeln, dass auch grössere Spiegel mit Erfolg auf diese Weise herzustellen sind. Zur Herstellung des Platinüberzuges dieses Spiegels bedurfte es ungefähr 3 Stunden, während welcher Zeit der Strom fortwährend in Thätigkeit war und zwar mit einer Kraft, welche 4—5 Grove'schen Elementen gleichkam. Grössere Spiegel würden natürlich eine längere Zeit erfordern, aber neben einem geeigneten Apparate könnte eine viel stärkere Batterie und ein stärkerer Strom verwendet werden, welche die Operation wesentlich beschleunigen würden. Eine Platte von 2 Centim. Durchmesser kann in 20 bis 30 Minuten mit einer Schicht Platin bedeckt werden, die genügend stark ist, um einen guten Spiegel zu geben. Für Gold und Silber würde die Zeit 10—15 Minuten nicht überschreiten. Es mögen nach der Meinung des Verf.'s noch mancherlei nützliche Anwendungen dieses Verfahrens gefunden werden und der Gebrauch desselben ist nicht auf die hier erwähnten Metalle beschränkt. Zudem ist für einige derselben kein anderes vortheilhaftes Verfahren bekannt, wonach sie in einer gleichförmigen Schicht und mit glänzender spiegelnder Oberfläche auf Glas niedergeschlagen werden können. Eine sehr dünne Platinschicht oder noch besser, eine solche von Platin und Silber zusammen, könnte mit grossem Vortheile in der Camera lucida und ähnlichen Instrumenten Verwendung finden. Sehr vollkommene Spiegel für Galvanometer-Nadeln und für feine Torsions-Apparate können auf diese Weise schnell und durch den Gebrauch sehr dünnen Glases und der feinsten Glimmerblättchen von äusserst geringem Gewichte hergestellt werden. Als Spiegel des Heliostaten und anderer spiegelnder Instrumente, bei denen eine metallische Oberfläche nöthig ist, werden die auf diese Weise hergestellten Spiegel besonders werthvoll sein. Für Teleskope empfiehlt sich das vorzügliche Liebig'sche und Foucault'sche Verfahren zur Herstellung versilberter Glasspiegel durch die Leichtigkeit seiner Anwendung und die Schnelligkeit der Operation. Aber die vergängliche Natur der feinen Silberschicht und die Schwierigkeit, ein festes und dauerndes Anhaften derselben zu bewirken, sind grosse Nachtheile. Man vermeidet dieselben gänzlich durch den Gebrauch eines

unveränderlichen Metalles wie das Platin, und sollte auch das hier beschriebene Verfahren für Instrumente der grössten Art nicht brauchbar erscheinen, so ist doch aller Grund vorhanden, zu glauben, dass es bei mässigen Dimensionen mit vollständigem Erfolge verwendet werden wird. Die zur Ausführung nöthige Zeit und Arbeit sind allerdings in Rechnung zu ziehen, werden aber durch den wichtigen Umstand compensirt, dass der Spiegel aus dem Recipienten mit einer Oberfläche von unnachahmlicher Vollendung hervorgeht, die in der That durch eine der gewöhnlichen Polirmethoden nur leiden würde. —

Hartglas. Der von de la Bastie[1]) (in Richemont) zum Härten des Glases angewendete Ofen[2]) hat nach der Patentschrift (D.R.P. Nr. 3794 v. 9. Nov. 1877) folgende Einrichtung: Fig. 42 zeigt eine Ansicht, Fig. 43 den Durchschnitt nach I-II und Fig. 44 den Grundriss des Ofens, welcher namentlich für flaches Glas berechnet ist. Der Arbeitsofen *A* wird von dem Herd *B* aus geheizt; in dem hinteren Theil der Mauer *a* befindet sich eine Oeffnung, durch welche ein Theil der Wärme nach dem Vorwärmer *C* geht, während die Rauchgase durch den Schornstein *D* entweichen. Hat der Ofen die gewünschte Wärme, so schliesst man die Thüren *c* und *d*, unterhält das Feuer nur noch mit Holzscheiten, welche durch das Loch *e* in der Thür *d* eingeführt werden, und schliesst die Zugklappe *b*. Der Kessel *E* ist mit der Kühlmischung angefüllt und oben durch die Deckel *f* und *g* geschlossen; das damit verbundene Ueberlaufrohr *h* trägt zugleich das Thermometer *t*. Der Kessel wird von dem Herd *H* aus geheizt; die Flamme umspielt den Kessel in der Pfeilrichtung und entweicht durch den Kamin *J*. Hat die Flüssigkeit die gewünschte Wärme, so bringt man die Glastafeln durch die Oeffnung *l* in den Vorwärmer *C*, dann durch die Oeffnung in der Mauer *a* auf die feste Sohle des Ofens *A* und stösst sie auf die aus feuerfestem Thon gefertigte, bewegliche Tischplatte *K*. Durch die Oeffnungen *m* und *n* kann man den Gang der Arbeit beobachten. Hat das Glas den erforderlichen Hitzegrad erlangt, so hebt der Arbeiter mittelst des Hebels *L* die auf einem Gussstück befestigte, auf der Schneide *o* balancirende Platte, die nun mit dem schrägen Tisch *G* eine schiefe Ebene bildet. Derselbe kann mittelst des Hebels *i* um die Welle *k* gedreht werden und hat am unteren Ende einen elastischen Wulst, gegen den die durch die beiden Arme des Rahmens *p* geführte Glastafel beim Heruntergleiten in die Flüssigkeit anstösst. Die etwa entstandenen Bruchstücke sammeln sich in dem Behälter *F*. Nun wird die Platte *K* in ihre vorige Lage zurückgebracht und eine neue Platte in gleicher Weise behandelt. Sobald eine Glastafel in die Wanne eingelegt ist, hebt man mittelst des Hebels *i* den Tisch *G* so weit, dass die Klinke *q* durch das Gegengewicht *r* unter den Haken *s* kommt. Der Hebel *i* verlässt alsdann den Tisch, welcher an dem Haken *q* auf-

1) De la Bastie, Dingl. Journ. 233 p. 316; Chem. Zeit. 1879 Nr. 25 p. 337.

2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 597.

gehängt bleibt und nimmt die Lage der Linie *N* (Fig. 42) an, worauf ihn die Klinke *u* an dem obersten Einschnitt des Sektors *v* festhält. Unterstützt wird er in dieser Bewegung durch eine sich zwischen den beiden halben Handgriffen *w* befindliche Feder; er gleitet alsdann in die drei Führungen *x*, bevor er an dem Einschnitt ankommt. Der Arbeiter kann nun die Glastafel mit einem Haken in die von drei eisernen Stangen *z* getragene Wanne *O* bringen. Ist dies geschehen, so hebt man durch den eisernen Hebel *y* das Gegengewicht *r*, und der Tisch *G* nimmt seine frühere Stellung wieder ein. Der Arbeiter zieht nun die Klinke *u* des Hebels *i* zurück und lässt ihn so weit abwärts gehen, bis das andere Ende von der Schraube *α* angehalten wird. Der Tisch kann dann eine neue Glastafel aufnehmen. Ist die Wanne *O* mit Glas gefüllt, so zieht man sie aus dem Bade heraus und ersetzt sie durch eine andere. Nach de la Bastie bewirkt der grosse Temperaturunterschied zwischen Glas und Fettbad, „dass sich die Moleküle des Glases mehr zusammenziehen oder einander näher gebracht werden; zu gleicher Zeit dringt fette Materie in die obere Glashaut. Beide Vorgänge geben dem Glase eine gewisse Elasticität und Härte. Diese rationelle Behandlung des Glases, welche dessen Molekularzustand ändert, kann mit den unlogischen Härteversuchen des Glases in Wasser nicht verglichen werden. Das Härten des Glases in Wasser macht das erstere nur zerbrechlich, wie das Beispiel der sogenannten Glastropfen zeigt.“ (Diese Erklärung ist angesichts der Arbeiten von O. Schott nicht zutreffend. d. Red.)

Fig. 42.

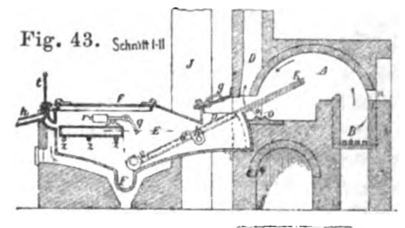


Fig. 43. Schnitt I-II

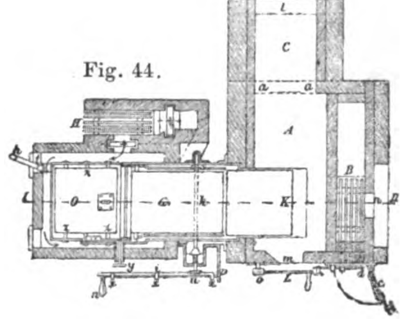


Fig. 44.

W. Fr. Mason[1]) liess sich Verbesserungen beim Härten des

1) W. Fr. Mason, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1878 Nr. 16 p. 124.

Glases patentiren (E. P.). Während Fr. Siemens das Glas in erhitzte Formen presst und darin abkühlen lässt, wendet der Patentträger Formen an und legt zwischen diese und das Glas Drahtgaze. Die Formen sind hohl und werden von Luft und Wasser durchströmt, um eine gleichmässige Temperatur zu erzielen. Man soll auf diese Weise das Springen des Glases beträchtlich vermindern und eine grössere Intensität und Gleichmässigkeit des Erhärtens erlangen. —

Otto Schott[1]) (in Witten), dem wir eine Reihe von werthvollen Abhandlungen über Theorie und Praxis der Glasfabrikation[2]) verdanken, veröffentlichte eine (von dem Vereine zur Beförderung des Gewerbfleisses preisgekrönte) Arbeit über die Härtung des Glases, von der wir (mit Genehmigung des Verf.'s) einen Auszug mittheilen. Zum Verständniss des Späteren sei vorausgeschickt, dass bei des Verf.'s Versuchen mit Glasthränen, die eine Fundamentalbedeutung haben, folgende Resultate erzielt wurden. 1) Wurde eine Glasthräne auf eine Temperatur von 300—400° gebracht und dann plötzlich in kaltes Wasser von 6° C. getaucht und zischend darin umherbewegt, ohne die geringste Aenderung zu erleiden. 2) Eine andere Thräne wurde auf angehende Rothglut gebracht und wie vorher ins Wasser geworfen; hierbei zersprang der Körper wie gewöhnliches Glas nach allen Richtungen; es war gleichgültig, ob man die Erkaltung erst wieder bis unter Rothglut sinken liess und dann eintauchte. 3) Wurde eine Glasthräne in ihrer Mitte zur Rothglut erhitzt und ins Wasser gebracht, so bekam der erglühte Theil zahlreiche Sprünge und liess sich leicht von den beiden Enden trennen, welche letzteren ihren ursprünglichen Charakter beibehielten und durch starke Verletzung der Enden zersplittert wurden. 4) Wurde der vorige Versuch in gleicher Weise, jedoch ohne Abschrecken in Wasser, wiederholt und das Fadenende abgebrochen, so schritt die Zertrümmerung nur bis zu dem erweicht gewesenen Theile vor. 5) Ehedem wurde allgemein angenommen, die Oberfläche des Hartglases dürfe, um ein Zerspringen zu vermeiden, nicht verletzt werden; dem Verf. gelang es jedoch bis auf eine gewisse Tiefe von 2 bis 3 Millim. Glasthränen einzufeilen und mit dem Diamanten auszubohren, ja sogar ziemlich stark abzuschleifen; allein es resultirt bei letzterer Operation keine dem Schleifsteine entsprechende Schliffläche, sondern es springen unter gelindem Knistern während der schleifenden Bewegung ganz feine Glasflitterchen in kleinen Pausen ab, ohne den Gegenstand sonst zu beschädigen. 6) Erhitzt man eine mit zahlreichen Hohlräumen durchsetzte Glasthräne von neuem auf Rothglut, so verminderten sich die bläschenartigen Einschlüsse mit zunehmender Erweichung zusehends, bis sie zuletzt vollständig verschwanden und den Beweis lieferten, dass die Höhlungen vollkommen leer, also nicht in Unlauterkeit des Glases begründet waren. Aus der Form dieser meist

1) Otto Schott, Verhandl. d. Ver. zur Beförderung d. Gewerbfleisses 1879 (v. Verf. mitgeth. d. 9. Juli 1879); im Auszuge Sprechsaal 1879 Nr. 49, 50, 51 u. 52.
2) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 672 und 694; 1876 p. 624.

kugeligen Hohlräume geht schon zur Genüge hervor, dass nicht ein vor der Härtung vorhanden gewesenes Gasvolumen die Ursache für deren Entstehung sein kann, sie müssten sonst entsprechend der während des Niedersinkens des Tropfens eintretenden Verlängerung ein verzerrtes Aussehen angenommen haben. Aus diesen Versuchen erhellt schon, dass die Behandlung der besprochenen Glasobjekte keine so ausnehmend sanfte zu sein braucht, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt, um der bekannten Zertrümmerung vorzubeugen; erwiesen sich doch ziemlich heftige Einflüsse von Wärme und mechanischer Art fast einflusslos auf den Zusammenhang. Im Anschluss an die Glasthränen betrachtete der Verf. auch noch die Bologneser Fläschchen. Dieselben sind kleine weithalsige Fläschchen mit dickwandigem Boden, die man durch Schwenken in der Luft verhältnissmässig schnell abkühlen lässt und in der Fabrikation der feineren Gläser zu dem Zwecke erzeugt, um die Lauterkeit und Farblosigkeit der geschmolzenen Masse vorprüfend zu untersuchen. Das bekannte Verhalten dieser Gläschen, durch Einwurf eines Quarzkornes auf den Boden zu zerspringen, indem ein einziger zertheilender Riss entsteht oder der Boden vollständig ausgesprengt wird, lässt sich vollkommen zwanglos folgendermaassen erklären: Belastet man einen in der Mitte unterstützten parallelepipedischen Glasstreifen, wie man solche leicht durch Zerschneiden dicken Tafelglases mit dem Diamanten herstellen kann, an beiden Enden so stark, dass die Grenze der Festigkeit nicht überschritten, wol aber nahezu erreicht wird, so wird die obere Schicht des Balkens auf Zug, die untere auf Zerdrücken in Anspruch genommen. Lässt man nun auf diesen in Spannung versetzten Körper aus mässiger Höhe ein Quarzkorn in Linsen- oder Erbsengrösse fallen, so tritt momentan, von dem Auffallspunkte des Kornes ausgehend, ein Zerspringen der Breite nach ein, während selbst dickere Quarzstückchen gegen die comprimirten unteren Schichten geworfen, unwirksam sind. Fällt auf einen unbelasteten Streifen Glases in gleicher Weise ein Quarzkorn und bringt man ihn entsprechend wie angegeben in Spannung, so ist nicht allein eine merkliche Abnahme der Tragfähigkeit zu erkennen, sondern der Bruch geht auch immer durch den von dem Quarz getroffenen Punkte vor sich. Aus diesem Verhalten ist leicht der absolut gespannte Zustand der Innenfläche eines Bologneser Fläschchens zu erkennen, der daraus hervorgeht, dass die Aussenseite durch Ausstrahlung und Mittheilung an die Luft schneller erkaltet als die Innenseite. Aus diesen Versuchen folgt die grosse Empfindlichkeit des Glases gegen Verletzung seiner Oberfläche im Zustande absoluter Spannung und hat diese zunächst auf die Sprödigkeit, d. i. den absoluten Mangel plastischer Formveränderung zurückzuführen. Beim Glase wirkt nicht allein die natürliche Oberfläche wie eine schützende Schicht, welche, wenn sie auch nur ganz wenig verletzt wird, eine so eigenthümliche Disposition annimmt, dass eine bei weitem geringere Kraft, als diejenige, welche dem Widerstandsmoment und den übrigen Verhältnissen entspricht, schon ausreicht, um den Bruch herbei-

zuführen, sondern es tritt auch die Tendenz hervor, einen vorhandenen, auch noch so feinen Riss weiter fortzusetzen. So ist es erklärlich, dass das seiner natürlichen Oberfläche beraubte geschliffene Glas nicht nur den chemischen, sondern auch den mechanischen Einflüssen gegenüber weniger widerstandsfähig ist als gewöhnliches, ungeschliffenes Glas von gleichen Dimensionen.

Die nämlichen Eigenschaften sind es auch, welche das Glas durch den Diamanten zu *schneiden* gestatten, ein Vorgang, welcher sehr wohl vom *Ritzen* zu unterscheiden ist. Während nämlich das Ritzen von jedem beliebigen härteren Körper ohne alles Weitere ausgeführt werden kann und nur in der Ausfurchung der Oberfläche besteht, kann das Schneiden nur mit den natürlichen Kanten des Diamanten in bestimmter Haltung und Bewegung erfolgen und besteht dann in einem Aufspalten des Glases, welches noch wesentlich mehr den Bruch erleichtert als die Ausfurchung.

Was nun die *Herstellung des Hartglases* nach de la Bastie betrifft, so giebt es, wie aus verschiedenen, im Jahresberichte niedergelegten Mittheilungen bekannt *zwei* principiell verschiedene Methoden. Entweder geht man von fertiger Handelswaare aus, indem man den zu härtenden Gegenstand in einem besonderen Ofen wieder zum Glühen bringt und unter Anwendung geeigneter Apparate ins Bad taucht, oder man bedient sich des Härtens als Schlussarbeit bei der ersten Herstellung des Glasobjekts in engster Verbindung mit der bisherigen Art und Weise der Fabrikation der Hohlgläser. Verf. betont, dass nur das letztere Verfahren den Forderungen, welche an eine Grossproduktionsmethode gestellt werden muss, genügen kann, und beschreibt daher Verf., ersteres unberücksichtigt lassend, *die Härtung von Hohlgläsern*, wie sie in einer deutschen Fabrik ausgeführt wird. Grosse Cylinder aus Schmiedeeisen von etwa 1 Meter Höhe und 0,5 Meter Durchmesser, auf einem fahrbaren, niedrigen, dreirädrigen Gestell befestigt, enthalten das erhitzte, aus Leinöl und Talg bestehende Härtungsbad, welches sich in der Nähe des Arbeitstisches des Glasbläsers befindet. Der zu härtende Gegenstand wird zunächst an der Glasmacherpfeife zu einem Kölbchen aufgeblasen, unter Einhaltung der üblichen Manipulationen geformt, von der Pfeife losgetrennt, am Hefteisen befestigt und ganz wie gewöhnlich fertig gearbeitet. Dann wird das Glas nochmals in einem stark flammenden Feuer unter fortwährendem Drehen und Wenden bis zu starker Rothglut (etwa 700 bis 800°) erwärmt; der Arbeiter begiebt sich nun an das oben beschriebene Bad und hält den Körper vertikal dicht über dem heissen Fettgemisch, nicht vergessend, um eine Deformation des Bechers zu vermeiden, eine gelinde Rotation zu unterhalten. Durch einen kurzen Schlag an das Eisen fällt das Glas mit der Mündung nach unten ab, sinkt unter plötzlicher Erkaltung der Oberfläche in dem Bade unter und bleibt auf einem eingehängten Drahtkorbe liegen. Wollte man das Hohlglasobjekt in der beschriebenen Weise einfallen lassen, so würde dasselbe eine kurze

Zeit bis zu einer gewissen Tiefe in senkrechter Stellung im Bade bleiben, dann aber nach der Lage des Schwerpunktes mit dem Boden nach unten sich umwenden und die in der Höhlung eingeschlossene Luft entweichen lassen. Die Benetzung der Innenwandung müsste sonach unregelmässiger und später als die der Aussenwand unter ungleich voranschreitender Kühlung erfolgen und ein vorzeitiges Zerspringen beim Härten würde unausbleiblich sein. Zur Vermeidung solcher Uebelstände befindet sich am oberen Rande des Eisencylinders eine in einem Kugelgelenk bewegliche, etwa 1,5 Centim. weite, zweischenklige Kupferröhre, deren einer Schenkel nur wenig über das Niveau der Flüssigkeit hervorragt und deren anderer längerer Schenkel ausserhalb des Bades eine Handhabe enthält. Ein Arbeiter hat während des Härtens die Aufgabe, im Moment des Eintauchens die Röhre so unter das Glas zu halten, dass die Luft während des Einsinkens des Bechers durch die Röhre entweicht, die Kühlung also vom Rande nach dem Boden gleichmässig voranschreitend erfolgt. Befindet sich auf dem im Bade aufgehängten Drahtgeflecht eine grössere Anzahl gehärteter Gläser, so entfernt man den Korb, lässt das adhärirende Oel möglichst abtropfen und reinigt sie durch Waschen in Soda- oder Aetznatronlauge, die sich in einem grossen flachen Eisenbassin befindet. Das Glas ist nach dem Abspülen im Wasser und Trocknen zum Versandte fertig und unterscheidet sich in nichts von gewöhnlicher Waare. Schliesslich kann noch das Glas durch *Gravirung* mit dem Rade oder *Mattirung* durch das Sandstrahlgebläse und nicht zu tief gehendes Schleifen in feinere Handelswaare verwandelt werden. Die früher erwähnte Unzuverlässigkeit bei der Härtung der Glasthränen findet sich, wenn auch in geringerem Maasse, bei der eigentlichen Fabrikation des Hartglases wieder, ein Uebelstand, welcher um so bedauerlicher ist, als Arbeitslohn und Brennmaterial vollständig verloren werden und der Werth der Bruchstücke der zertrümmerten Objekte, wegen der Kosten der vorzunehmenden Reinigung, ein verhältnissmässig geringer bleibt. Der Verlust hängt ab von der Form des zu erzeugenden Gegenstandes; dann aber ist die Qualität und Zusammensetzung des Glases, die Zweckmässigkeit des Bades und die Geschicklichkeit der Arbeiter von Belang. Durchschnittlich kann man 10—25 Proc. von den in Arbeit genommenen Stücken als Bruch bei der Härtung annehmen. Die grössere Zahl der missglückenden Gläser zerspringt kurz nach dem Untersinken im Bade, ein anderer Theil erst nach längerer Zeit und ein geringer Bruchtheil nach dem Erkalten, Reinigen und völligen Fertigstellen. Diese letztere Zertrümmerungsart studirte der Verf. genauer, da sie zwar eine lästige, aber interessante Eigenschaft des Hartglases vor Augen führt. Das plötzliche Zerspringen *(Selbstexplosion)*, geht ohne äussere Veranlassung zuweilen erst nach Tagen, Wochen und Monaten vor sich und kann bekanntlich unter Umständen, wenn der Zufall es gerade fügt, dass der Gegenstand im Gebrauch war, durch Verwundungen gefährlich werden. Früher war der Verf. der Meinung, die Explosion komme

dann zum Ausbruch, wenn die Innentheile des Glases, nach dem Grade der Härtung durch eine gewisse niedrige Temperatur ihren Spannungszustand überschritten, jedoch überzeugte er sich durch mehrfach später ausgeführte Versuche, indem er Hartglas und Glasthränen geringen Wärmegraden bis — 35° ohne Schaden aussetzte, dass hierin nicht der Grund zu suchen sei. Wenn auch ein Theil der kurz nach dem Eintauchen ins Bad vor sich gehenden Zertrümmerungen mit Sicherheit auf den noch nicht völlig erfolgten Ausgleich der Temperatur im Innern und der äusseren Schale und dadurch veranlasste zu starke Spannungen zurückzuführen ist, so kann ein solcher Zustand nach längerer Zeit nicht mehr angenommen werden. Durch einen glücklichen Zufall konnte der Verf. die Anordnung der Sprengstücke nach einer erfolgten Explosion beobachten. Von zwei in einander gesteckten konischen Hartglasbechern explodirte der innere eines Tages, so dass der Boden desselben zusammenhängend in dem unverletzten äusseren Gefäss erhalten blieb. Es zeigte sich (in der Orginalarbeit bringt der Verf. gute Abbildungen aller der hier geschilderten Fälle), dass die von einem Punkte ausgehende strahlige Anordnung in der Hauptrichtung der Sprengstücke stattfand, woraus folgt, dass die Zertrümmerung in dem Durchschnittspunkte der Sprenglinien seinen Anfang genommen hatte, also dort eine gewisse Schwäche vorhanden gewesen war. Die Entstehung eines leicht zur Explosion neigenden Punktes im Glase kann leicht auf die Fabrikationsweise zurückgeführt werden, wenn der beschriebene Röhrenapparat den letzten Rest der noch im untersinkenden Glasgefässe vorhandenen Luft nicht vollständig zu entfernen vermag. Stets hält eine geringe Menge Luft in Form eines Bläschens eine Zeit lang am Boden des Gefässes sich auf, wenn die Neigung des Glases und die Haltung der die Luft entführenden Röhre nicht genau correspondiren, wodurch dann unter Umständen an der Stelle des Luftbläschens, vermöge der geringen Leitungsfähigkeit der Luft für Wärme, eine allmäligere Kühlung und mit ihr eine Unregelmässigkeit der Spannung nothgedrungen sich einstellen muss. Da jedoch auch Glaskörper ohne hohle Form Selbstexplosion aufwiesen, so macht die Erklärung auf Erschöpfung der diese Erscheinung veranlassenden Ursachen keinen Anspruch. Ferner machte der Verf. die Beobachtung, dass Hartgläser um so mehr zur Selbstexplosion geneigt sind, je grösser der Unterschied der Temperatur des Glases und Bades bei der Erzeugung gewesen ist. Merkwürdige Selbstexplosionen konnte der Verf. in folgender Weise beobachten. Als er die Härtung kleiner stäbchenförmiger Glaskörper in einem Schmiedefeuer unter starkem Glühen vornahm, brannten sich in der Oberfläche von dem Gebläsewind mitgerissene kleine Asche- und Kokstheilchen ein und trotz einiger missrathener Versuche gelang die Härtung eines grossen Theiles derselben; nach dem Ausnehmen aus dem Oel und nach der Reinigung sprangen, ausgehend von diesen kleinen eingelagerten fremden Körperchen als Centrum, von Zeit zu Zeit kleine, schalige, kreisrunde Oberflächentheile unter knisterndem

Geräusch ab und in mehreren Fällen zersplitterte die ganze Glasmasse, unter Detonation die Sprengstücke umherschleudernd. Hier ist nach dem Verf. der Einfluss des fremden, eingeschmolzenen Körpers auf das im gespannten Zustande befindliche Glas die Veranlassung zur Explosion.

Das Härtungsbad der Fabrikation im Grossen, dessen Temperatur möglichst constant auf 120° gehalten wurde, war zusammengesetzt aus Talg und Leinöl, ohne dass in deren Mischung ein strenges Verhältniss eingehalten worden wäre. Diese beiden Substanzen gewähren neben billigem Preise den Vorzug, eine ziemlich hohe Erhitzung zu gestatten, ohne allzu lästige Zersetzungsprodukte entweichen zu lassen, zwei Umstände, welche für die Auswahl einer zweckmässigen Badsubstanz sehr ins Gewicht fallen, zumal der Aufwand dieses Materials nicht unwesentlich für die Kosten des Verfahrens ist. Die Verluste des Bades setzen sich zusammen einerseits aus der in geringem Grade schon bei 120 bis 150° beginnenden Zersetzung der Fette, andererseits aus den in die fertigen bezw. Bruchstücke der missrathenen Objekte einsaugenden Quantitäten. Die grösste Menge des Fettes geht auf letztere Weise verloren und wird durch Waschen mit Lauge und vom Glase entfernt. Nach längerem Gebrauch schwimmt auf der Waschlauge eine ölige Masse, die zum Theile aus unzersetzten Fetten, zum Theile aus den Alkalisalzen der Fettsäuren besteht. Da keine zweckmässige Anwendung dieses Abfallstoffes existirte, so suchte Verf. dieselbe zu regeneriren, indem er die Masse in einen ausgebleiten Holz- oder Eisenkasten, der eine mit dem Dampfkessel in Verbindung stehende Bleischlange enthält, durch Dampf erhitzt und eine durch Versuche ermittelte Quantität verdünnter Schwefelsäure hinzusetzt. Die zersetzende Wirkung der letzteren in Verbindung mit der erhöhten Temperatur vermittelt eine vollständige Trennung der Fettsäuren von dem Alkali, sodass die auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmenden Fette leicht entfernt werden können. Dann wäscht man mit dünner Sodalauge die überschüssige Schwefelsäure fort, lässt die Masse erkalten, hebt die erstarrte Fettschicht ab und erhitzt sie, zur Trennung von dem eingeschlossenen Wasser, in einem eisernen Gefäss unter Zusatz von etwas gebranntem Gyps; letzterer verhindert das unangenehme Spratzen und Stossen, welches alle Wasser enthaltenden Fette zeigen und vermittelt, wie Verf. gefunden hat, ein ruhiges und gefahrloses Sieden. Nach Entfernung des Wassers kann das wiedergewonnene Fett dem ursprünglichen Härtungsbade wieder zugesetzt werden. Diese Verluste sind jedoch nicht die einzigen, welche vertheuernd auf die neue Waare wirken; bei nicht ganz kunstgerechter Behandlung und bei einem Härteverfahren, welches eine hohe Temperatur des Glases erfordert, findet häufig eine Deformation vor oder während des Eintauchens des Glases statt. Die plötzliche Erhärtung der Oberfläche des Glases hat auch mitunter einen anderen, das Aussehen und den Werth des Hartglases schädigenden Fehler im Gefolge der in feinen, langen, unregelmässig verlaufenden Rissen

besteht, die unter Umständen tiefer in das Glas eindringen, gewöhnlich sich aber nahe unter der Oberfläche verlieren. Obschon der Verf. keine bestimmten Anhaltspunkte finden konnte, die ihm die nächsten Ursachen dieser Risse erklärten, so konnte er doch beobachten, dass dort, wo sich der Fehler vorfand, die Erweichung und Erhitzung nicht ausreichend gewesen war, um den übrigen Härtungsbedingungen zu entsprechen. Ein deutscher Glasfabrikant taufte diesen Fehler „*Schrennrisse*“, eine Bezeichnung, die nicht übel gewählt ist, wenn man erwägt, dass die deutschen Fabrikanten ein Glas, welches im heissen Zustande durch Berührung mit einem kalten Körper rissig geworden ist, „*geschrennt*“ nennen. Abgesehen von den aufgezählten Fehlern, unterscheidet sich das gut fabricirte Hartglas in seinem äusseren Ansehen von gewöhnlichem Glase durchaus gar nicht. Das verarbeitete Hartglas hatte folgende halbkrystallähnliche berechnete Zusammensetzung:

Kieselsäure	74,9	Proc.
Natron	14,8	„
Kalk	4,2	„
Bleioxyd	6,1	„

Das Wort „*Hartglas*“ ist aus dem Französischen „*verre trempé*“ nicht richtig übertragen worden; während mit „*tremper*“ die Bedeutung der plötzlichen Abkühlung (abschrecken) verbunden ist, giebt das deutsche Wort den Vorgang nicht wieder. Allerdings ist eine gewisse geringe Analogie im Verhalten des Glases und Stahles, von welchem letzteren der Ausdruck „härten“ entnommen ist, nicht zu verkennen, indessen ist dieser Vorgang für Stahl insofern bezeichnend, als der Stahl an Härte wirklich zunimmt, was bei dem Hartglase durchaus nicht der Fall ist. Das Hartglas ist nicht härter als das gewöhnliche Glas, aus welchem es hergestellt worden ist. Der Verf. hatte Gelegenheit, an den verschiedensten Glasarten sich davon zu überzeugen, dass gehärtetes und ungehärtetes Glas von derselben Zusammensetzung sich gegenseitig in gleich hohem Grade ritzen. Es ist, sagt der Verf., unbegreiflich, dass der Irrthum, Hartglas habe eine grosse Härte, platzgegriffen hat. Kann man sich doch mit leichter Mühe durch Vergleich mit der Härteskala von dem bei 5 liegenden Härtegrade überzeugen. Selbstverständlich ist aber Härte nur im Sinne der Mineralogie zu verstehen und nicht nach dem eigenthümlichen Sprachgebrauch mancher Glasfabrikanten, welche ein Hartglas um so „härter“ nennen, je fester es ist.

Zum weiteren Studium der Härtungsvorgänge unternahm es der Verf., Härteversuche im Kleinen auszuführen. Die Versuche erstreckten sich auf die Temperatur des Glases und Bades, auf die Zusammensetzung des Glases und die Substanz des Bades. Das Bad bestand zunächst aus Rüböl und war in einem konisch geformten Eisenblechgefäss befindlich, welches am Boden ein leicht auszuhebendes Drahtsieb enthielt. Ein kleiner cylindrischer, mit Koks geheizter Ofen trug über dem Roste einen glatten feuerfesten Stein zur Aufnahme der zu härtenden Glasobjekte und gestattete durch Verstellung eines Registers jede für den

vorgesetzten Zweck nothwendige Temperatur zu erzeugen. Es ist bekannt, dass die erzeugten Produkte, wegen der Verunreinigungen durch das Brennmaterial, wegen der Beeinflussung des Satzes durch die Tiegelsubstanz und wegen der Unmöglichkeit, geschmolzenes Glas aus solchen kleinen Gefässen zu verarbeiten und in brauchbare Form zu bringen, kaum zu benutzen sind; der Verf. war daher in der Auswahl der der Härtung zu unterwerfenden Gläser an die im Handel und in der Fabrikation vorkommenden Sorten gebunden und durch Unterstützung einiger Fabrikanten legte er seinen Untersuchungen *zwei* in deutschen Hütten auf Hartglas verarbeitete Gläser, ein Kalk-Blei-Glas und ein Kalk-Natron-Glas, dann Tafelglas der Firma Hahne & Schott (in Annen bei Witten) und 2 Sorten böhmischer Gläser zugrunde. Die geeignetste Form für die zu härtenden Körperchen schienen dem Verf. kurze, cylindrische Stäbchen zu sein. Bezüglich der Temperatur des Bades wurden 15°, 100° und 200° als Ausgangspunkte genommen. Für das Glas konnte der Verf. es nicht ermöglichen, genau bestimmte Hitzegrade anzuwenden, vielmehr musste er sich darauf beschränken, das ausgestrahlte Licht des erwärmten Körpers als rohen Maassstab der Temperatur zu benutzen und zwar unterschied er: dunkle Rothglut, mittlere Rothglut und helle Rothglut, für welche vielleicht die Temperaturen mit 700°, 850° und 1000° zu schätzen sein würden. Drei bis sechs der Stäbchen wurden auf den Stein gelegt, bis zum Erglühen gebracht, mit einer kleinen Eisenzange ergriffen und in's Bad geworfen. Die bei Hellrothglut zu härtenden Stäbchen wurden, da sie mit dem feuerfesten Stein verschmolzen sein würden, von einem längeren, nur am unteren Ende glühenden Stabe mittelst einer Scheere abgeschnitten. Nach dem Abschrecken im Oele hob man dann die gehärteten Stäbchen unter Zuhülfenahme des Siebes aus dem Bade, reinigte sie in Sodalauge und wusch sie schliesslich mit Wasser ab.

I. Sorte Glas. Halbkrystall.

Zusammensetzung:		
	Kieselsäure	74,9 Proc.
	Natron	14,8 „
	Kalk	4,2 „
	Bleioxyd	6,1 „

Temperatur des Bades 15° C. Dunkelrothglühen des Glases: Die Stäbchen zersprangen direkt beim Einfallen ins Bad oder nach kurzem Verweilen in grobe Stücke. Mittelrothglühen des Glases: Die Stäbchen erhielten sich in wenig Exemplaren und wiesen vereinzelte Hohlräume auf. Hellrothglühen des Glases: Die Stäbchen härteten sich mit wenigen Ausnahmen. Einige zeigten Selbstexplosionen nach völliger Erkaltung; zahlreiche Hohlräume von ziemlicher Ausdehnung. Bad: 100°. Dunkelrothglühen des Glases: Fast alle Stäbchen zersprangen; die erhalten gebliebenen hatten zahlreiche Oberflächenrisse (Schrennrisse) und scharfkantige Absplitterungen. Mittelrothglühen des Glases: Die Stäbchen härteten sich meist gut. Hellrothglühen des Glases: Alle Stäbchen härteten sich vorzüglich. Bad 200°. Dunkelrothglühen des Glases: Der Erfolg war ein günstigerer als bei den früheren Versuchen dieser Erhitzung des Glases, indessen waren noch immer zahlreiche Längsrisse vorhanden. Mittel- und Hellrothglühen des Glases: Alle Versuche gelangen in guter Qualität des Hartglases.

II. Sorte Glas.

Kieselsäurereiches und kalkarmes Weisshohlglas von der Zusammensetzung:

Kieselsäure	79,29	Proc.
Kalk	6,11	„
Thonerde und Eisenoxyd	1,39	„
Alkali (Rest)	13,21	„

Bad 15°. Dunkelrothglühen des Glases: Kein Stäbchen blieb erhalten. Mittelroth- und Hellrothglühen des Glases: Die Härtung gelang bei etwa der Hälfte der Exemplare. Bad 100°. Dunkelrothglühen des Glases: Es blieben zwar einzelne Exemplare erhalten, zeigten aber die schon vorher aufgeführten Fehler in Rissen und Absplitterungen. Mittelrothglühen des Glases: Die Stäbchen härteten sich nur theilweise. Hellrothglühen des Glases: Die Versuche gaben gute Resultate. Bad 200°. Dunkelrothglühen des Glases: Die Hälfte der Stäbchen blieb unter Vorhandensein der bekannten Fehler erhalten. Mittelrothglühen des Glases: Die Härtungsresultate waren verhältnissmässig gute. Hellrothglühen des Glases: Die Körper blieben bei der Härtung fast alle erhalten, jedoch waren die vorhandenen Hohlräume nicht so zahlreich und voluminös als bei 15° Badtemperatur.

III. Glassorte. Annener Tafelglas.

Zusammensetzung:	Kieselsäure	71,8	Proc.
	Kalk	14,4	„
	Natron	13,8	„

Bad 15°. Dunkelrothglühen des Glases: Die meisten Körper zersprangen sofort nach dem Einfallen ins Bad. Mittelrothglühen des Glases: Die Hälfte der Stäbchen härtete sich gut. Hellrothglühen des Glases: Unter dem Vorhandensein der mehrfach erwähnten Hohlräume war der Erfolg der Härtung ein günstiger. Bad 100°. Dunkelrothglühen des Glases: Mit einer Ausnahme schlugen alle Versuche fehl. Mittelrothglühen des Glases: Das Resultat war etwas besser als vorher. Hellrothglühen des Glases: Fast alle Körper gelangen mit guten Härtungserfolgen. Bad 200°. Dunkelrothglühen und Mittelrothglühen des Glases: Ueber die Hälfte der Exemplare erhielt sich ohne zu zerspringen. Hellrothglühen des Glases: Alle Versuche gelangen gut.

Mit böhmischem Krystall der Zusammensetzung:

Kieselsäure	77,1	Proc.
Kalk	10,8	„
Kali	12,1	„

und böhmischem Weisshohlglase der Zusammensetzung:

Kieselsäure	77,6	Proc.
Kalk	8,7	„
Natron	5,1	„
Kali	8,6	„

führte der Verf. in ähnlicher Weise die Härtung durch; es war jedoch der Erfolg derselben ein so ungünstiger, dass diese Gläser für die Fabrikation des Hohlglases nicht brauchbar zu sein scheinen.

Aus diesen lehrreichen Versuchen des Verf.'s folgt, dass a) ein Glas zur Härtung um so mehr geneigt ist, je heisser es in's Bad geworfen wird, dass b) mit steigender Temperatur des Bades die Erfolge günstiger werden, dass c) ein weiches Halb-Krystall-Natron-Kalk-Blei-Glas nur wenig bessere Resultate giebt als reines Natron-Kalk-Glas, dass d) eine geringere Erweichung des Glases eine höhere Temperatur des Bades bedingt, um eine gute Härtung zu vermitteln, dass e) die Hohlräume bei hellroth erhitztem Glase und geringer Badtemperatur zahlreicher und

grösser sind, als bei höherer Wärme des letzteren, dass f) böhmische Gläser der Härtung sehr schwer zugänglich sind. Wie bei der eigentlichen Fabrikation des Hartglases, so bemerkte der Verf. auch bei seinen Versuchen mehrfach Selbstexplosionen und zwar meist an den bei hoher Rothglut erhitzten und gehärteten Objekten. Wenn zu den Versuchen nur eine in der Hartglasfabrikation erprobte Substanz als Bad, das Rüböl gedient hat, so geschah dies, um nicht zu sehr von dem seitherigen Fabrikationsverfahren abzuweichen. Um den Nachweis zu führen, dass auch andere Körper im Stande sind, gleicherweise Härtung zu geben, benutzte der Verf. concentrirte Schwefelsäure und geschmolzenen Schwefel als Bad, und bewies durch zahlreiche an Stäbchen und Täfelchen vorgenommene Härtungen den erwarteten Wirkungswerth jener beiden Substanzen.

Was nun die *Eigenschaften des Hartglases* betrifft, so stellte der Verf. eine Reihe von Versuchen an. Bei der Abkühlung eines rothglühenden, erweichten Stück Glases in einer Flüssigkeit geht zunächst eine Erhärtung der dem kühlenden Medium zunächst liegenden Oberflächenschichten vor sich, während in den ersten Augenblicken das Innere sich noch im ursprünglichen Hitzegrade befindet; durch die fortwährende Erneuerung der Flüssigkeit bleibt die feste Schaale erhalten, aber der Ausgleich der Temperatur zwischen dem Kerne innerhalb und dem Bade ausserhalb findet durch sie statt. Es wirkt dann die Schaale wie eine Isolirschicht, durch welche die Abkühlung der tiefer liegenden Parthien nach innen voranschreitet. Die Dicke der zuerst erstarrenden Oberflächenschicht ist dabei von dem Wärmegrad des Glases, dann auch von der Temperatur des Bades abhängig. Es sei einleuchtend, dass bei hoher Temperatur des Glases die Isolirglasschicht von den tiefer liegenden, noch beinahe weissglühenden Theilen beim Durchgange der Wärme weit mehr in Mitleidenschaft gezogen wird, als wenn die Temperatur nur eben Rothglut erreicht und nur noch eine schwache Verschiebbarkeit der Theilchen gestattet. Sorgt man bei der Zertrümmerung eines gehärteten Glasstabes, dass die splitterartigen Bruchstücke in der ursprünglichen Anordnung lose zusammenhängend erhalten bleiben, indem man eine Einwickelung in Papier vornimmt oder den Gegenstand in Kitt einbettet, so erkennt man nach vorgenommener Zersplitterung und Entfernung der schützenden Rinde neben den konisch angeordneten Bruchstücken des Kernes eine nach dem Grade der Härtung verschieden dicke Schaale, welche die zuerst erhärtende Oberflächenkruste bei der Härtung repräsentirt und sich von dem übrigen Theile leicht abschuppen lässt. Ebenso ist das Volumen und die Anzahl der sich in Stäben und allen grösseren, massiven, gehärteten Glasmassen vorfindenden Hohlräume abhängig von der Temperatur des in's Bad tauchenden Glases. Während nun beim Glase mit ganz allmäliger Erstarrung nur eine Verkürzung und Verkleinerung nach allen Richtungen vor sich geht, setzt sich beim Härten die im Moment des Eintauchens des rothglühenden Körpers plötzlich sich einstellende Ober-

flächenkruste einer jeden nachträglichen Veränderung entgegen und da die Contraktion der Innentheile ungestört vor sich geht, so giebt das hierdurch eingebüsste Volumen zur Bildung eines Hohlraumes Veranlassung. Man erkennt sofort den Charakter dieser blasig scheinenden Einschlüsse, wenn man den Körper von neuem zum Erweichen bringt und die Erstarrung langsam erfolgen lässt; es gehen dann nicht allein alle dem Hartglase eigenthümlichen Eigenschaften verloren (es findet eine Rückverwandlung in gewöhnliches Glas statt), sondern es füllen sich auch die Hohlräume vollständig wieder aus und es resultirt ein vollständig massiver Gegenstand. Ja es genügt sogar schon, das Hartglas durch einen Kühlofen passiren zu lassen, um alle Spannungen zum Verschwinden zu bringen.

Indem wir bezüglich der weiteren Versuche des Verf.'s, die zur Aufklärung der Vorgänge beim Härten angestellt wurden, auf die Originalabhandlung verweisen, sei nur *ein* merkwürdiger Versuch erwähnt. Bei Gelegenheit der Härtestudien wurde es versucht, unter Anwendung verschieden warmer Bäder kurze, an beiden Enden durch Schmelzung geschlossene Glasröhrchen zu härten; aber trotzdem diese Versuche unter den verschiedensten Umständen in der mannichfachsten Weise häufig wiederholt wurden, gelang es nicht ein einziges Mal, einen derartigen Gegenstand, auch wenn der eingeschlossene Luftraum ziemlich klein war, herzustellen; alle zersprangen nach kurzem Verweilen im Bade. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass ein allseitig umschlossener Glashohlkörper höheren Härtungsgraden nicht zugänglich ist. Bezüglich *des specifischen Gewichtes* des durch die plötzliche Kühlung modificirten Glases sind in den bisher geschehenen Veröffentlichungen widersprechende Angaben zu Tage gekommen, während der eine Autor durch die Härtung eine Zunahme in der Dichtigkeit fand, erkannte der andere eine Abnahme derselben. Um diese Frage endgültig zu entscheiden, hat Verf. mit dem Annener Tafelglase von Hahne & Schott Bestimmungen ausgeführt, welche den Beweis liefern, dass mit der Zunahme der Härtung eine Abnahme des specifischen Gewichts Hand in Hand gehe. Diese Resultate sind keineswegs auffällig und wären *a priori* aus den über die Härtung gegebenen Auseinandersetzungen abzuleiten gewesen. Unter Umständen dürfte das specifische Gewicht des Glases geeignet sein, durch Vergleich im gehärteten und normalen Zustande einen Maassstab für den Grad der Härtung und möglicherweise auch für die Festigkeit abzugeben.

Im Verlaufe seiner Arbeit hat der Verf. zwei in deutschen Fabriken auf Hartglas verarbeitete Gläser von folgender Zusammensetzung kennen gelernt:

α.		β.	
Kieselsäure	74,9 Proc.	Kieselsäure	79,29 Proc.
Natron	14,8 „	Alkali	13,21 „
Kalk	4,2 „	Kalk	6,11 „
Bleioxyd	6,1 „	Thonerde u. Eisenoxyd	1,39 „

Vergleicht man mit diesen noch die Zusammensetzung der von de la Bastie in den Handel gebrachten Produkte nach Pilati[1]):

Kieselsäure	68 Proc.
Alkali	17 „
Kalk	10 „
Thonerde	2 „

so erkennt man, dass die Grenzen, innerhalb welcher die für eine vortheilhafte Fabrikationsweise bedingte Komposition des Hartglases liegt, nicht sehr eng gezogen sind. Beweist doch schon das anfängliche Verfahren, im Handel vorkommende Gläser von neuem anzuwärmen und dann zu härten, dass man bei verschiedenen Mischungsverhältnissen der einzelnen Substanzen durch Anpassen der Temperatur des Glases und des Bades die Härtung in der Hand hat und dass eine scharf normirte Zusammensetzung, hier wie in der Fabrikation der gewöhnlichen Gläser, nicht unbedingt nothwendig ist. Es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass alle Gläser, soweit solche klar und nicht mit fremden Körpern durchsetzt sind, die Möglichkeit gewähren, mit mehr oder minder gutem Erfolge in den Zustand der Härtung übergeführt zu werden.

Was die *Festigkeit des Hartglases* betrifft, so seien sicher, sagt der Verf., die bisher zur Demonstration der Festigkeit des Hartglases üblichen Fallproben von Hartglaskörpern irgend nicht geeignet, eine einigermaassen wissenschaftliche Vorstellung über den Grad der Festigkeit zu geben, da nicht allein alle Anhaltspunkte über die Art der Beanspruchung im Moment des Falles fehlen, sondern auch die Kraft des Stosses von zahlreichen anderen Umständen (specifischem Gewicht, Vertheilung der Masse, Angriffspunkt etc.) abhängig ist. Vergleichbar werden zwar schon die Resultate, wenn man auf unterstützte Glasplatten aus steigender Höhe Metallkugeln von bestimmtem Gewicht bis zum Bruch auffallen lässt; indessen haben auch solche Versuche nur einen geringen Werth, da sie nicht gestatten, mit einiger Wahrscheinlichkeit errechnete brauchbare Zahlen zu geben. Auf alle Fälle ist es unzulässig, irgend eine Stossbelastung in Anwendung zu bringen. Der Verf. musste sich bei seinen Versuchen darauf beschränken, die *relative* Festigkeit zu bestimmen, obgleich aus den Versuchen auch Schlüsse auf die *absolute* Festigkeit statthaft waren. Die Einzelheiten der Versuche und der dabei angewendete von dem Verf. benutzte Apparat sind in der Originalabhandlung zu finden. Das Glas der gehärteten Stäbe, die bei den Versuchen Verwendung finden, war von folgender Zusammensetzung:

Kieselsäure	74,9 Proc.
Kalk	4,2 „
Natron	14,8 „
Bleioxyd	6,1 „

Um zu gleicher Zeit die Verschiedenheit in der Festigkeit prüfen zu können, welche von der Temperatur des Glases und Bades bei der

1) Jahresbericht 1875 p. 696.

Härtung ausgeübt werden, liess der Verf. die Stäbe unter den folgenden Umständen herstellen, bezw. härten:

I. Langsame Kühlung im Kühlofen.
II. Erkaltung in der Luft ohne Vorsichtsmaassregeln.
III. Abschrecken im Kühlbade (Talg und Leinöl) von 100°.
IV. „ „ „ „ 120°.
V. „ „ „ „ 140°.
VI. „ „ „ „ 180°.

Die unter III—VI. gehärteten Stäbe wurden in Exemplaren:

a) bei schwacher Rothglut,
b) bei mittlerer Rothglut,
c) bei heller Rothglut

ins Bad eingelegt und wol getrennt jede Klasse für sich der Prüfung unterworfen.

Die Ergebnisse der Festigkeitsversuche finden sich in nachfolgender Tabelle (Seite 571) zusammengestellt (in welchen K die absolute Spannung in der untersten Form bei eintretendem Bruche bedeutet). Die letzte Kolumne führt, unter Zugrundelegung des Werthes K, für jeden einzelnen Stab die Tragfähigkeit auf einen Normalstab von 10 Millim. Durchmesser und 10 Millim. Länge zum Zwecke des Vergleiches zurück. Die absolute Festigkeit des im Kühlofen langsam erkalteten Glases beträgt im Durchschnitt etwa 5,5 Kilogrm. pro Quadratmillim. Von grosser Tragweite ist das Ergebniss der zweiten Serie der in der Luft ohne alle Vorsichtsmaassregeln erkalteten Stäbe, indem dieselben allein durch den Umstand, dass die verzögerte Kühlung auf sie nicht in Anwendung gebracht wurde, eine fast verdoppelte Tragfähigkeit aufweisen, so dass hiernach die Wirkung der umgebenden Luft als Bad in Verbindung mit der gleichzeitig erfolgenden Wärmeausstrahlung Ursache der schnelleren Erhärtung der Aussenschicht sind, und das Glas in einem dem Hartglas nahekommenden Zustand der Spannung versetzte. Definirt man nach diesen Erfahrungen das Hartglas als ein durch Spannungen in der Festigkeit erhöhtes Glas, so ist jedes nicht im Kühlofen langsam erkaltete Glas als wirkliches Hartglas anzusprechen. Zieht man aus den hohes Interesse beanspruchenden Versuchsreihen des Verf.'s (deren Details wir leider nicht bringen können) die Bilanz, so ergiebt sich die Festigkeit des Hartglases im Allgemeinen um so grösser, je heisser das Glas und je weniger warm das Bad gewesen ist; die Widerstandsfähigkeit steigt also mit dem Temperaturabstand zwischen Glas und Bad. Andererseits wurde constatirt, dass bei weniger weitgehender Erhitzung und Erweichung des Glases, wie solche für eine Beibehaltung der Form der zu härtenden Gegenstände in der Praxis nothwendig ist, die Temperatur des Bades höher angenommen werden muss, demnach die Bedingungen der Fabrikation nicht die Erreichung der höchstmöglichen Resistenz des Glases gestatten, sondern es nothwendig machen, die gute Form mit etwas geringerer Festigkeit zu erkaufen. Will man daher in der Praxis ein recht gutes Produkt erzeugen, so

Art der Kühlung		Durchmesser Millim.	Länge Millim.	Tragfähigkeit Kilogrm.	K. Kilogrm. pro □Millim.	Normalstab	Bemerkungen
Im Kühlofen gekühlt	1)	10,1	250	9,5	5,87	23,05	Ebene Bruchfläche.
	2)	11,2	250	12,5	5,68	22,31	„ „
	3)	11,6	250	11,5	4,69	18,42	„ „
In der Luft ohne Vorsicht gekühlt . .	1)	10,5	250	23	12,66	49,72	Länge des ausgesprungenen Keiles 80 Millim.
	2)	13,4	300	30	9,52	37,39	Dieselbe 150 „
	3)	10,2	250	16,5	9,9	38,88	„ 80 „
	4)	11,4	300	14	7,22	28,35	„ 20 „
Bad 100°							
a) schwache Rothglut	1)	9,5	230	49,5	36,81	144,58	Zahlreiche Längsrisse.
	2)	10,6	230	66	32,47	127,54	
b) mittlere Rothglut	1)	11,7	300	37,7	17,98	70,62	Während Zunahme der Belastung hörte man fortwährend kleine Splitter abspringen.
	2)	10,8	350	29	20,51	80,56	Beide Stäbe hatten Längsrisse.
c) Helle Rothglut .	1)	11	300	94,5	54,22	212,97	Zahlreiche Hohlräume. Lebhafte Detonation.
Bad 120°							
a) schwache Rothglut	1)	10,5	300	32,7	21,58	84,76	
	2)	11,1	250	34,9	16,24	63,79	
	3)	11,4	250	47,5	23,65	92,89	Aussplitterungen ausnahmsweise stark.
	4)	10,3	250	20,7	12,03	47,25	Grosser, klaffender Längsriss. Abspringen von Splittern bei der Belastung.
b) mittlere Rothglut	1)	8,9	300	29,5	31,97	125,5	
	2)	9	300	31,3	32,83	128,9	
c) helle Rothglut .	1)	9,9	250	49,5	32,49	127,6	Tadellose Stäbe mit Hohlräumen.
		13,4	250	112,5	29,68	116,5	
		10,7	250	69,35	36,03	141,5	
Bad 140°							
a) schwache Rothglut	1)	14,2	250	90,5	20,13	79,07	Abspringen von Glassplittern während Zunahme der Belastung.
	2)	10,8	300	19,5	11,82	46,42	Beide Exemplare fehlerhaft.
b) mittlere Rothglut	1)	9,4	300	45,2	41,6	163,39	
c) helle Rothglut .	1)	11,9	200	120,2	36,33	142,7	Tadelloser Stab.
Bad 180°							
a) schwache Rothglut	1)	10,3	225	45,5	23,85	93,6	Weniger Risse und Absplitterungen als bei früheren Stäben schwacher Rothglut.
	2)	10,3	350	22	17,92	70,38	
b) mittlere Rothglut	1)	7,1	200	11,7	16,66	65,43	
c) helle Rothglut .	1)	10,8	400	42,5	34,36	134,9	
	2)	9,1	350	32,7	38,72	152,2	
leusels Hartglas: Im Kühlofen langsam gekühlt	1)	10,4	250	10	5,62		
	2)	10,3	250	9	5,25		
	3)	9	250	5,9	5,20		
ezeichnet Z. o. K. .	1)	10,3	250	14,4	8,19		
	2)	9,5	250	20,1	14,84		
	3)	11,3	250	19,1	8,44		
	4)	10,2	250	20.7	12,13		
lit blauem Papier gez.	1)	9,8	250	18,1	13,16		
	2)	10	250	19,9	12,51		
	3)	10,3	250	25,1	14,6		

legt man demselben zweckmässig eine solche Zusammensetzung zugrunde, dass der günstigste Erfolg der Härtung bei niedriger Wärme des Glases und mässiger Wärme des Bades erreicht wird. Es scheint hierzu ein kieselsäurereiches und kalkarmes Glas die besten Dienste zu leisten. Nur der Praktiker selbst kann die richtige Mitte treffen zwischen den Ansprüchen, welche an Form, Festigkeit und die Geschäftsergebnisse gestellt werden [1]).

Am Schlusse seiner Arbeit bespricht der Verf. einige andere Methoden zur Erzeugung von Hartglas. Kurz nach Bekanntwerden der de la Bastie'schen Erfindung wurde die Herstellung des Hartglases von einigen Deutschen auf andere Weise mit Erfolg versucht. Zuerst war es wol Pieper [2]) in Dresden, der mit einem für die Praxis unbrauchbaren Verfahren an die Oeffentlichkeit trat, nach welchem die Abkühlung des rothglühenden Glases mittelst eines lebhaften Luft- oder Dampfstromes vorgenommen werden sollte. Dann betrat Meusel [3]) den Markt mit einem sogenannten verbesserten Hartglase, welchem neben grösserer Festigkeit die Schneidbarkeit mit dem Diamanten nachgerühmt wurde und dem die unangenehme Eigenschaft fehle, beim Bruch in kleine Stücke zertrümmert zu werden. Der Verf. überzeugte sich zwar, dass die von Meusel hergestellten Hartgläser in der That eine höhere Widerstandsfähigkeit besitzen als gewöhnliches Glas und in grobe Stücke bei der Zertrümmerung übergehen; allein die Zunahme der Festigkeit ist eine so wenig beträchtliche, dass man bis an die äussersten Grenzen, welche die Definition des Hartglases noch zulässt, gehen muss, wenn man jenem Produkte diese Bezeichnung geben will. Meusel führt seine Härtung in der Weise aus, dass er die Gegenstände an der Pfeife oder am Hefteisen befindlich in das Bad eintaucht, wodurch er es ermöglicht hat, Flaschen und fast vollständig umschlossene Formen zu verfertigen. Bei einzelnen Gefässen solcher Art hat der Verf. eine der einseitigen Kühlungsweise entsprechende innere Spannung nach Art der bologneser Fläschchen vorgefunden, indem durch Einwerfen eines Quarzkornes der Boden ausgesprengt wurde. Sind die dem Verf. bezüglich der Meusel'schen Härtungsmethode zugegangenen Mittheilungen richtig, so erfolgt dieselbe durch ein aus geschmolzenem Kali- und Natronsalpeter bestehendes Härtungsbad. In einem bei 220° schmelzenden Gemenge von 85 Th. Natron- und 101 Th. Kalisalpeter versuchte ein Glasfabrikant die Härtung verschiedener Gläser, die bei gutem Gelingen zwar eine erhöhte Widerstandsfähigkeit erkennen liessen, aber bei weitem nicht diejenige der in Oel gehärteten Gläser erreichte. Die Sprengstücke waren im Vergleich zum de la Bastie-Glase gross

1) Bezüglich der von dem Verf. am gehärteten Glase wahrgenommenen Polarisationserscheinungen (vergl. auch Jahresbericht 1878 p. 602) sei auf die Originalarbeit p. 299 verwiesen. Die Red.

2) Jahresbericht 1875 p. 686; 1876 p. 630 und 638.

3) Jahresbericht 1875 p. 688; 1876 p. 632 und 637.

und hatten wie alle anderen Hartglassorten den schon früher erwähnten matten Streifen auf der Mitte der Bruchfläche. Später machte F. Siemens[1]) ein von ihm erfundenes neues Glashärtungsverfahren bekannt, welches zwar fast nur auf Tafelglas anwendbar ist, aber nichtsdestoweniger eine hohe Beachtung verdient und darauf basirt, das glühend erweichte Tafelglas zwischen 2 ebenen Metallplatten schnell erkalten zu lassen. Die Nachtheile des de la Bastie'schen Verfahrens in Anwendung auf Tafelglas (Verbiegung und schlechte Qualität des Produktes, Verbrauch an Oel, Reinigung etc.) liegen zu sehr auf der Hand, als dass man einen Augenblick über die gute Idee und den Werth der neuen Härtungsmethode im Zweifel sein könnte. Die fast vollkommene Erhaltung der Form, wie man sie bei diesem Siemens'schen sogenannten Presshartglase findet, die fast völlige Reinheit und Grösse der Scheiben würde durch Anwendung eines flüssigen Bades niemals erreichbar sein. Je nach der grösseren oder geringeren Schmelzbarkeit des zu härtenden Glases muss die Temperatur der Pressplatten verschieden sein, was man leicht durch die Dicke der in die Oberplatte einzugebenden Wärmeisolirschicht erreichen kann. Hiernach kann man auch den Härtegrad ein und desselben Glases beliebig durch die Dicke der Schicht ändern, indem eine dünne Schicht kalte Platten und stärker gehärtetes Glas erzeugt als eine dickere Schicht und wärmere Platten. Es findet sich dadurch der schon früher aufgestellte Satz bestätigt, dass die Grösse des Temperaturabstandes zwischen Glas und Kühlmedium die Intensität der Härtung bedingt.

Verf. nimmt die Gelegenheit wahr, einige Aeusserungen in der Siemens'schen Arbeit einer Discussion zu unterziehen. Siemens glaubt de la Bastie nicht das Recht der Erfindung des Hartglases zugestehen zu können und begnügt sich damit das Verdienst desselben nur in einer Anregung der Fabrikation und in der Angabe einer brauchbaren Härtungsmethode zu erblicken. Dieser zum Ausdruck gelangten Abminderung des Erfinderverdienstes glaubt Verf. gegenübertreten zu müssen, denn de la Bastie war derjenige, der zuerst die erhöhte Widerstandsfähigkeit des schnell erhärteten Glases erkannt hat und, da in dieser der Werth des Hartglases allein beruht, so kann man mit der Entdeckung dieser Eigenschaft und zugleich mit der Angabe einer zweckmässigen Herstellungsmethode ihm in vollem Maasse auch die Erfindung des Hartglases zugestehen. Die bis dahin als Glasspielereien geltenden Glasthränen und bologneser Fläschchen sind eben Vorläufer der Erfindung gewesen, wie man solche fast allen grossen Entdeckungen vorangehend nachweisen kann; übrigens ist es von diesen unvollkommenen Körpern bis zu brauchbaren Gefässen noch ein grosser Schritt. Siemens geht bei der Kritik des de la Bastie'schen Härteverfahrens von der Ansicht aus, es sei nothwendig, ehe man den Process der Härtung vornehme, einen vollständig fertigen Glasartikel

1) Jahresbericht 1875 p. 687; 1877 p. 491; 1878 p. 605.

zu benutzen; allerdings wurden die allerersten in den Handel gebrachten Gegenstände unter Zugrundelegung dieses Verfahrens hergestellt; allein nach dem jetzigen Stand der Fabrikation ist die Härtung nur noch eine ganz einfache Schlussoperation der Fertigstellung des Artikels, welche, wenn die Methode erst genauer ausprobirt sein wird, nur noch eine geringe Vertheuerung verursacht. Der Verf. ist mit Siemens gleicher Meinung, dass der Hauptübelstand sowol des seinigen als jedes anderen Harttafelglases in der Nichtschneidbarkeit durch den Diamanten besteht und wird daher im Folgenden einige Versuche beschreiben, die er zu dem Zwecke anstellte, diesem Nachtheile abzuhelfen. Zieht man in Erwägung, dass in Hartglasgegenständen durch theilweises Wiedererglühen der Spannungszustand an einzelnen Stellen aufgehoben werden kann, so scheint die Möglichkeit gegeben, auch gehärtetes Fensterglas durch partiale Wiedererhitzung seiner Oberfläche in einem schmalen über der Tafel entlang zu führenden Streifen in gewöhnliches Glas zurückführen zu können, um dann nach der Erkaltung in gewöhnlicher Weise die Zerschneidung mit dem Diamanten vorzunehmen. Der Umstand, dass die Ränder einer so zertheilten Scheibe weniger widerstandsfähig sein würden, fällt kaum ins Gewicht, da die Beanspruchung nicht am Rande zu geschehen pflegt und übrigens dieser Theil, zwischen Kitt und Holz des Fensterrahmens, vor Angriffen geschützt ist. Die bei den Versuchen benutzten Scheiben hatten 10—12 Centim. Seitenlänge und waren theils nach Siemens' Methode, theils in Fettbädern der Härtung unterworfen worden. Zur Erhitzung des schmalen, parallel den Seitenlinien verlaufenden Streifens wurde die Löthflamme eines zum Löthen von Bleikammern angewendeten Apparates benutzt, der aus einem Wasserstoffentwickelungsgefäss und einem Blasbalg mit zugehörigen Leitungsschläuchen und Löthspitze bestand. Die Versuche führten aber nicht zu den erwarteten günstigen Resultaten. Der Diamant ritzte zwar das Glas tief ein, jedoch schnitt er es nicht. Dieser Misserfolg im Schneiden stellt sich, wie sich Verf. überzeugte, bei jedem schnell in der Luft erkalteten Glase ein. Geht nun auch aus diesen Untersuchungen hervor, dass die Art und Weise des Zerschneidens von Harttafelglas, wie sie anfangs als wahrscheinlich vermuthet wurde, nicht ausführbar ist, so beweist doch das unter (in den Detailversuchen vom Verf. genau beschriebenen) Umständen nach einer bestimmt vorgezeichneten Richtung erfolgende Zerspringen die Möglichkeit, innerhalb gewisser Grenzen nach der Härtung noch eine Theilung vorzunehmen. Ein genaueres Studium in der Praxis würde, wie der Verf. glaubt, zu günstigeren Erfolgen führen und lehren, wie man zu verfahren hat, um unter Benutzung scharf wirkender Stichflammen oder einer Reihe beiderseitig erhitzender Gasflämmchen den Zweck zu erreichen. Aus der Beschreibung des de la Bastie'schen Härtverfahrens geht hervor, dass nicht Glasgegenstände jeder Form in die Härtungsmodifikation übergeführt werden können; so gestatten

z. B. Gefässe mit engen Oeffnungen nicht hinreichend das Eindringen der Badflüssigkeit, und ebenso sind auch solche Gläser von dem derzeitigen Verfahren ausgeschlossen, welche sehr verschiedene Wandstärke haben und angeschmolzene Glastheile enthalten, man beschränkt sich daher beim jetzigen Stande der Fabrikation auf cylindrische, einseitig geschlossene, offene, flache und ebene Glasgegenstände, als Lampencylinder, Trinkgläser, Schüsseln, Teller, Tafeln, Bechergläser, Abdampfschaalen, Trichter etc. Dagegen ist es geschäftlich noch nicht vortheilhaft genug erachtet worden, Gläser mit Füssen und Henkeln zu erzeugen, da ein zu grosser Procentsatz von diesen bei der Härtung zertrümmert wird, obschon die Möglichkeit der Herstellung an einzelnen Exemplaren erwiesen ist. Jedes kühlende Medium ist im Einklang mit der Glühtemperatur des Glases fähig, die Ueberführung in Hartglas zu bewirken. Schon die ruhige Luft wirkt als Bad und ertheilt jedem Glase eine verhältnissmässig schwache Härtung, die unter Umständen eine verdoppelte Festigkeit im Gefolge hat. Es ist also hiernach die langsame Abkühlung in Beziehung auf die Festigkeit des Glases ein Misstand der jetzigen Fabrikationsweise, den zu beseitigen durch die Anwendung gelinder aber gleichmässig wirkender Kühlmittel dem Verf. nicht unmöglich scheint, sodass es vielleicht in nicht zu ferner Zeit für vortheilhaft in der Glasfabrikation gelten möchte nach der ersten Fertigstellung statt der gebräuchlichen langsamen Kühlung eine beschleunigte und gleichmässige Luftkühlung einzuführen, unter der Voraussetzung, dass es gelingen würde, die Gleichmässigkeit soweit zu steigern, dass die gefürchteten Selbstexplosionen aufhören. —

H. Benrath[1]) bespricht *zwei* Methoden der Glashärtung, die eine von Boistel und Léger, die andere von O. Deherrypon herrührend. Da diese Methoden und die dabei angewendeten Apparate nichts taugen, so verweisen wir auf die kritische Arbeit Benrath's. —

Es liegt abermals ein Fall einer Explosion von Hartglas[2]) vor. Nach *Les Mondes*[3]) erwärmte F. Martial von Ploermel 12 Grm. Kaliumsulfat mit Wasser in einer Schale von Hartglas über der Lampe, als die Schale plötzlich unter einer Explosion, die einer solchen von Knallquecksilber glich, in tausend Stücke zerbarst.

Wirthschaftliches über Glasfabrikation.

Ad. Frank[4]) gab gelegentlich einer Controverse mit G. Seelhorst über die Glasindustrie der Vereinigten Staaten eine Entwickelungsgeschichte der deutschen Glasindustrie und wirthschaftliche und statistische Notizen über dieselbe, aus denen wir einen Auszug geben.

Die deutschen Glashütten, sagt der Verf., waren zunächst ihrer ganzen Entstehung nach auf die holzreichen Bezirke angewiesen; sie waren namentlich

1) H. Benrath, Sprechsaal 1879 Nr. 48 p. 423.
2) Jahresbericht 1877 p. 495; 1878 p. 608.
3) Les Mondes 1878 Nr. 12; Chemic. News 1878 XXXVIII Nr. 994 p. 288.
4) Ad. Frank, Sitzungs-Berichte des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses 1877 (vom 7. Mai 1877). (Vom Verf. eingesendet.)

in die Gebirgsgegenden verlegt, weil man die Glasfabrikation gewissermaassen als ein forstwirthschaftliches Nebengewerbe betrachtete und nebenbei früher nur Holzasche anwendete; die Benutzung der Steinkohle, der Soda und des Glaubersalzes gehört in Deutschland erst der neueren Zeit an. Es hatte sich daher in Deutschland in jenen entlegenen Gebieten eine bodenständige Industrie herausgebildet mit bodenständigen Arbeitern etc., ein Verhältniss, wie man es ja eigentlich auch nur wünschen kann; die Arbeiter sind dort ansässig, haben kleinen Grundbesitz etc. und sind nun schwer nach den grossen Industriecentren zu bringen, obgleich die Vorbedingungen, die früher das Gewerbe geschaffen haben, billiges Holz und niedrige Löhne, zum grossen Theil geschwunden sind; das billige Feuer liegt jetzt meist an anderen Punkten als es damals lag, aber aus der Periode der alten Glasmeisterschaften und Waldhütten ist es erklärlich, dass Deutschland hinsichtlich der Zahl seiner Hütten am höchsten von allen Glas fabricirenden Ländern steht; es giebt in Deutschland noch jetzt 338 Hütten mit 551 Oefen, aber wenn man die Anzahl der Oefen in den einzelnen Hütten betrachtet, finden sich schon die Abstände heraus; 211 deutsche Hütten haben nämlich nur 1 Ofen, 66 haben 2; 29 haben 3; 7 haben 4; 7 haben 5; 8 haben 6; 1 hat 7; 3 haben 8 Oefen; es kann also von eigentlich fabrikmässigem Grossbetrieb nur bei wenigen die Rede sein; es tritt dies noch deutlicher hervor, wenn man die Entwickelung vergleicht, welche die Fabrikation in England, Frankreich und Belgien genommen hat. Es bestehen in England im Ganzen nur 232 Glashütten mit 21,170 Arbeitern, während in den deutschen Hütten 27,000 Arbeiter beschäftigt sind, dagegen haben die englischen Glashütten Maschinen mit 4,066 Pferdekraft, während man in Deutschland 400 Pferdekraft hat; auch ist in England die Vertheilung der Hütten eine ganz andere; so kommen auf ganz Schottland nur 19 von den 232 Glashütten, alle anderen liegen in den beiden grossen englischen Kohlenbecken; ähnlich ist es in Frankreich, auch dort ist die Glasfabrikation neuerdings immer mehr um die Steinkohlenbecken concentrirt; es existiren 228 Glashütten mit 35,000 Arbeitern. Von den 228 Hütten sind 6 für Spiegelglas, 39 für Tafelglas, 83 sind Flaschen-Glashütten, 100 für Weisshohlglas und Krystallglas. Belgien besitzt sogar nur 70 Hütten aber darin 237 Oefen, es kommen also auf jede Hütte mehr als 3 Oefen. In Deutschland existiren allein 150 Hütten für Flaschenglas. In Preussen befindet sich in jeder Provinz eine grössere Anzahl Hütten, so in der Provinz Preussen 19, Posen 8, Pommern 11, Brandenburg 24, Schlesien 47, Sachsen 7, Hannover 25, Westfalen 27, Rheinland 22, Hessen-Nassau 5, Hohenzollern 1, Schleswig-Holstein 5, in Summa 201; die Vertheilung der Glashütten in den übrigen Staaten des deutschen Reiches ist folgende: es finden sich Glashütten in Baden 4; Bayern 61; Braunschweig 8; Elsass-Lothringen 9; Hamburg 2; Lübeck 2; Oldenburg 1; Mecklenburg 2; Königreich Sachsen 17; in den thüringischen Herzogthümern 24; in Württemberg 6; Schaumburg-Lippe 3. Neben der Klein-Industrie hat sich freilich auch die Gross-Industrie und zwar zunächst an den Küstengebieten entwickelt. —

Es ist von Seelhorst geäussert worden, er betrachte es als einen Vortheil der amerikanischen Glasindustrie, dass die dunklen Gläser nur noch geduldet würden, Verf. kann dieser Ansicht nicht beipflichten, wenn man das Glas auch nur als Brennstoff- und Chemikalien-Concentrirungsmittel betrachtet: man kann gewissermaassen 2—2½ Ctr. Kohle und ¼ bis ½ Ctr. Chemikalien in 1 Ctr. Glas comprimiren, mit andern Worten in 1 Ctr. 2½—3 Ctr. Rohstoffe exportfähig machen, die man in anderer Weise nicht ausführen könnte; England bringt den vierten Theil seiner Chemikalienmenge, ca. 2,600,000 Ctr. Glaubersalz in Form von Glas auf den Markt. Verhältnissmässig dieselben Zahlen treten in Deutschland ein: die deutsche Glasproduktion beträgt ca. 4 Millionen Ctr. = 10 Mill. Ctr. Kohlen resp. deren Brennstoffäquivalent und 1 Mill. Ctr. Glaubersalz, Potasche und andere Chemikalien; an Arbeitslohn werden in deutschen Glashütten ca. 25 Mill. Mark ausgegeben, exportirt werden ca. 700,000 Ctr. diverse Glasartikel — gefüllte Flaschen ausgeschlossen —, das sind doch Werthe, mit denen man rechnen muss; es kommt eben zunächst nicht darauf an, in

welcher Form das Glas exportirt wird, sondern dass überhaupt lohnend exportirt wird, und heute, wo Deutschland als Kohlen producirendes Land in zweiter Reihe steht, meint der Verf. mit vollem Rechte, dass es besser sei, bei Artikeln stehen zu bleiben, die Deutschland nahe liegen, als dass man das ganze erworbene Gebiet verlasse und neuen Zielen nachstrebe, die zum Theil schon von andern Nationen vorweg genommen sind; von welcher Bedeutung gerade der Flascheninduatriezweig ist, erörtert der Verf. in lehrreichster Weise an ein paar Beispielen. Es sind besonders zwei grosse Exportpunkte, die hier in Betracht kommen; einmal Hamburg mit seinem kolossalen Spritexport und dann Süddeutschland mit seinem Brunnen- und Mineralwasser-Versandt. Es giebt in Hamburg Exportfirmen, die jährlich 6 — 7 Mill. Flaschen Genèvre hinausschicken; die Flaschen, um die es sich handelt, sind nun freilich kein Kunstprodukt, es sind aber doch $2^1/_2$ Pfd. Kohlen in jeder einzelnen, neben anderen Werthen, die sonst nicht nach dem Amur, nach China etc. etc. exportirt werden würden. Eine andere interessante Form des Exports ist durch das Frachtgeschäft bedingt; es giebt nämlich bei dem verhältnissmässig geringen Waaren- und Rohstoffexport stets viele deutsche Schiffe, die hinausgehen, ohne genügende Fracht zu haben und in denen dann, selbst wenn sie Schwergutkohlen oder Eisen laden, stets grosse Räume frei sind, die doch auf irgend eine Weise ausgenutzt werden müssen; da haben sich denn die Hamburger und Bremer Exporteure nach Artikeln umgesehen, die sich schnell und billig ein- und verkaufen, und zu Bier und Sodawasser ihre Zuflucht genommen; ein grosser Theil des englischen Ale- und Portergeschäfts geht nicht von England, sondern von Hamburg und Bremen aus, und auf jedem Schiffe grosser Fahrt greift entweder der Capitain oder der Rheder selbst zu Bier oder solchen Artikeln, die wenig kosten und doch die Räume günstig füllen, und die lohnende Fracht erzielen; es giebt einzelne Hamburger Häuser, die jährlich zwei bis drei Millionen Flaschen Bier ausführen, und die sich dazu mit Vorliebe des deutschen Fabrikats bedienen; ähnlich wie für die transatlantischen Plätze mit dem schweren Bier, verhält es sich für den Orient und den Osten mit dem hellen, sogenannten Wiener Bier; es geht eine grosse Menge Flaschen mit Wiener Bier nach dem Auslande, deren Hauptlieferung auch Deutschland zufällt, weil Oesterreich, so bedeutend es auch auf dem Gebiet des Kunstglases ist, doch in Bezug auf die Flaschenfabrikation hinter Deutschland zurücksteht. Deutschland exportirte nach Oesterreich in den letzten Jahren durchschnittlich 125,000 Ctr. Glaswaaren, hauptsächlich Wein-, Bier- und Brunnenflaschen. Was nun die *Weissglasfabrikation* betrifft, so steht auch in dieser Beziehung Deutschland kaum zurück und es dürfte ihm bei einiger Aufwendung von Mühe und Arbeit gelingen, hinter Frankreich, welches hier durch sein Formgefühl und seinen Geschmack den ersten Rang erobert hat, ziemlich die nächste Stelle zu behaupten; es ist eigenthümlich, dass der Export von Deutschland nach England sich meist in guten Artikeln bewegt; es importirt England aus Deutschland 50,000 Ctr. im Werthe von Pfd. St. 310,000 = 6 Mill. Mark, während es aus Belgien allerdings 546,000 Ctr. bezieht, die aber nur 640,000 Pfd. St. oder 12,8 Mill. Mark Werth haben; aus Frankreich 78,000 Ctr. im Werthe von 217,000 Pfd. St. oder 4,3 Mill. Mark. Die Einfuhr nach Amerika beträgt im Werth 5,800,000 Dollars, davon kommen auf Deutschland 1,200,000 Dollars, auf Oesterreich 300,000 Dollars; können nun alle diese Zahlen auch nur einen bedingten Werth beanspruchen, so geben sie doch im Allgemeinen ein richtiges Bild. Ebenso eigenthümlich steht es mit den italienischen Verhältnissen. Betrachtet man zunächst die berühmte Muranoindustrie, so existiren dabei noch Löhne, an die man in Deutschland gar nicht denken kann, es verdient dort ein guter Mosaikarbeiter 2 Mk. pro Tag, ein Lohn, für den man hier noch nicht einmal einen Gehülfen hat, geschweige denn einen künstlerisch geschulten Mann; ferner kommt hier auch in Betracht, dass es Italien nicht gelungen ist, neben seiner Kunstindustrie die Gross-Glasindustrie einzuführen, weil ihm sowol das billige Brennmaterial als der Arbeiterstamm fehlt, so dass nach Italien aus Frankreich viel Glas importirt wird; die Einfuhr beträgt im Ganzen drei

Millionen Frcs., der Export nur zwei Millionen Frcs.; der gesammte Produktionswerth ca. zehn Millionen Frcs. Italien ist nach dem Aufhören des Handelsvertrages mit Frankreich auch für Deutschland ein Markt, der gewisse Vorzüge bietet und manche Vortheile gewährt, die dafür Trost gewähren können, wenn sich der amerikanische Markt für Deutschland in etwas verschliessen sollte; wie es überhaupt eine zu weit gehende Besorgniss erscheint, dass man mit dem Fortschritt der amerikanischen Industrie den Rückschritt der deutschen als Hand in Hand gehend betrachtet; es ist für beide Platz auf der Welt und selbst der ganze Westen des amerikanischen Continents hat von der nordamerikanischen Glasindustrie noch so gut wie gar nichts gesehen. Verf. theilt mit, dass Deutschland nach der Westküste von Amerika immer noch mit gutem Erfolg ab Hamburg selbst leere Flaschen exportirt; Verf. berührt nun das Brunnen-Ausfuhrgeschäft, welches für die deutsche Glasindustrie von grosser Bedeutung ist. Die Schätze, die Deutschland in dieser Beziehung besitzt, sind durch einzelne Brunnen z. B. die Apollinaris-Quelle bei Remagen mit 6—7 Mill. Flaschen Jahresversandt kräftig ausgenutzt und der Export erstreckt sich über die ganze Welt; bei diesen Geschäften ist aber nicht nur eine zweifache, sondern sogar eine dreifache Combination zu machen; es treten dabei nämlich der Verfrachter, der Brunnenbesitzer und der *Glasfabrikant* zu gleichen Theilen ein; die Flaschen werden in solcher Form gemacht, dass sie auf den fremden Märkten für den Lokalbedarf brauchbar sind; da aber leer der Transport sich nicht lohnen würde, werden sie mit Mineralwassern gefüllt und so mit Vortheil verwerthet. Von welcher Bedeutung dies Geschäft ist und wie viel Gewicht andere Länder darauf legen, geht daraus hervor, dass noch 1877 der französische Handelsminister eine specielle Aufnahme aller französischen Sauerbrunnen veranlasst hat mit der Absicht, den Export solcher Brunnen und damit zugleich auch die französische Glasindustrie zu fördern, denn es werden in Frankreich nicht allein Kunst- und Luxusgläser gemacht, sondern einen sehr wesentlichen Theil der französischen Glasindustrie beschäftigt auch die Flaschenfabrikation. Es sind, wie schon bemerkt, in Frankreich unter den 228 Glashütten 83 für Flaschenglas, mit einer Produktion von über 200 Mill. Flaschen, darunter die grossen Hütten der *Compagnie génerale des Verreries* zu Rive de Gier, die allein 36—42 Mill. Flaschen p. a. produciren. Das Gewicht in Frankreich producirter Flaschen beträgt 3,300,000 Ctr., der Werth derselben 42 Mill. Frcs.; an Fensterglas werden 10 Mill. Quadratmeter im Werth von 22 Mill. Frcs. und im Gewicht von 900,000 Ctr. fabricirt; an Spiegelglas 500,000 Quadratmeter im Werth von 17,5 Mill. Frcs., im Gewicht von 150,000 Ctr.; an Weisshohlglas etc. 800,000 Ctr. im Werth von 34 Mill. Frcs.; es existirten 1873, wie gesagt, 228 Hütten, die 5,150,000 Ctr. Glas im Werthe von 116 Mill. Frcs. = 92 Mill. Mark producirten; im Jahre 1864 betrug die Produktion nur 3,400,000 Ctr. im Werth von 50 Mill. Mark. Was die Ausfuhr betrifft, so betrug sie 1861: 18 Mill., 1871: 28 Mill., 1873: 50 Mill., die Einfuhr dagegen 1861: 0,66 Mill., 1871: 2,2 Mill. und 1873: 5,1 Mill.

Wenn nun für Deutschland noch eine grosse Reihe von Märkten offen steht, so will der Verf. damit noch nicht gesagt haben, dass man auf dem bisher erreichten Erfolge ausruhen dürfe; es ist unerlässlich, dass man unausgesetzt bemüht sei, die Glasindustrie zu heben. Sind auch die kleineren Holzglashütten vielfach in einem Zustande, in dem sie weder leben noch sterben können, so vollzieht sich der Uebergang zur Grossindustrie doch nur langsam, und sicher dürften noch 10 bis 15 Jahre vergehen, ehe sich die Verhältnisse nach dieser Richtung consolidirt haben; es gäbe nun einen Ausweg, die Lebensfähigkeit der kleinen Hütten zu erhalten, indem man die leichteren Glaswaaren, d. h. die Gläser, die mit schwachem Feuer zu schmelzen sind, auf die kleinen Hütten verwiese und die Massenproduktion in die Hütten verlegte, die nach neuem System arbeiten können; es wäre dazu aber nöthig, dass in Bezug auf die deutschen Glashütten mindestens dasselbe geschähe, was Oesterreich mit so grossem Erfolg für seine böhmische Klein-Glasindustrie um Gablenz und Stein-Schönauer gethan hat; wie dort, müsste man auch in Deutschland bestrebt sein, den Ge-

schmack zu veredlen. Es kommt dann aber noch ein dritter Punkt hinzu, der von den deutschen Glasfabrikanten vielfach angeregt ist, nämlich der, dass die Ausbildung der Arbeiter eine gleichmässigere, ungestörtere sei. Das Gewerbegesetz von 1869, welches die Beschäftigung jugendlicher Arbeiter theils verbietet, theils einschränkt, trifft gerade die Glasindustrie in ungeahnter und schwerster Weise. Das Glasmachergewerbe ist seiner ganzen Natur nach ein so eigenartiges Mittelding zwischen Kunst und Handwerk — in der Formgebung Kunst, in der Behandlung der Masse Handwerk — es erfordert so viel Uebung und Handgriffe, dass kaum ein anderes zu nennen sein dürfte, welches so an bestimmte Anlagen und Persönlichkeiten gebunden ist; so findet man denn auch, dass in den 338 Hütten, die es in Deutschland giebt, nur 70—80 Sippen von Arbeitern sich befinden, die Arbeiter sind gewissermaassen für die Glasarbeit geboren. Es ist nun von Wichtigkeit, dass der geborene und erzogene Arbeiterstamm der deutschen Glasindustrie erhalten bleibe und ihr nicht vom Auslande — welches sich ohnedies — namentlich Russland — stets auf deutschen Hütten rekrutirt — fortgenommen werde; hier tritt aber die ungünstige Wirkung des neuen Gewerbegesetzes schon in bedenklicher Weise ein; da der Vater meist den Sohn zu seinem Gewerbe heran zieht, so liegt es auf der Hand, dass dieser, sobald er arbeitsfähig ist, an die Glasmacherarbeit gewöhnt wird; es besteht nämlich jede Glasmacherwerkstatt aus 3 Arbeitern, aus dem Meister, dem Gehülfen (Mozer) und dem Einträger; das sind 3 Stufen, die sich auch in dem Lebensalter kund geben; der eigentliche Meister im Alter von 22—50, der Mozer im Alter von 18—22 Jahren und der Lehrling 14—18 Jahre alt; die Lehrzeit dauert meist 4—5 Jahre; nachdem der Anfänger diese absolvirt hat, wird er Mozer und dann schliesslich Meister. In diese ganz normalen Verhältnisse hat die Gewerbegesetzgebung in nichtschonender Weise eingegriffen; zunächst wurde die Beschäftigung jugendlicher Arbeiter bis zum 16. Jahre auf die Tagesstunden begrenzt, dadurch sind aber gerade die Fabriken, die nach neuerem System arbeiten, in ihrem Betriebe gehindert, denn es ist absolut unmöglich, die Schmelzzeiten so inne zu halten, dass die Arbeitszeiten immer auf den Tag fallen. Dieselben Klagen werden namentlich bei grösseren Hütten laut, bei kleineren, entlegenen Hütten ist die Sache nicht so schlimm, weil die polizeiliche Aufsicht und Controle nicht so streng ist und es deshalb eher angeht, dass ein Lehrling zu Zeiten arbeitet, in denen er dies gesetzmässig nicht sollte. Es wäre ja ganz gut, wenn man die Bestimmung durchführen könnte, die Sache verbietet sich aber namentlich bei den in Deutschland obwaltenden Verhältnissen von selbst. Wenn nämlich der Glasmacher seinen Sohn mit 14 Jahren aus der Schule nimmt, kann er ihn doch bis zum 16. Jahre nicht ohne Beschäftigung lassen; hat er das aber doch gethan, und stellt ihn dann als Lehrling ein, so hat er mit 21 Jahren erst ausgelernt und bis dahin nur geringen Lohn erhalten, kaum aus der Lehre, nimmt ihn das Militär 3 Jahre in Beschlag und er kommt genau so ungeschickt wieder an die Arbeit, wie er vor Beginn der Lehrzeit war. Mit Rücksicht auf die eigenthümliche Lage der Glasindustrie haben die Gesetzgebungen aller anderen Länder die Glashütten selbst von ihrer minder rigorosen Bestimmung bezüglich der Beschäftigung jugendlicher Arbeiter befreit und selbst die Schweiz hat sich dem in ihrer neuesten Fabrikgesetzgebung nicht entziehen wollen und können; dadurch, dass nur in Deutschland die erwähnte Vorschrift besteht, wird nun unsere Conkurrenzfähigkeit in empfindlichster und einschneidendster Weise dauernd geschädigt und zwar nicht allein die Glasindustrie sondern auch deren Hülfsindustrieen: die chemische Industrie und der Bergbau, wie sich das leider schon jetzt recht fühlbar macht; so sind die deutschen Glasindustriellen z. B. vom Hamburger Markt durch die Holländer, die in dieser Beziehung nicht beengt sind, verdrängt, und es liegt die Möglichkeit vor, dass sich dies in immer weiteren Kreisen geltend macht; ebenso geht es auch in Oesterreich und Italien. Es ist dem Verf. ein Fall bekannt, dass eine Hütte, die nach vieler Mühe einen grösseren Auftrag nach Italien bekommen hatte, denselben nur in Folge dieser Bestimmung zurückweisen und einer französischen Hütte überlassen musste. (Es handelte sich

um $1^1/_2$ Mill. Flaschen, durch welche 50 Arbeiter ein Jahr lang an einem Ofen voll beschäftigt gewesen wären und dabei 50,000 Ctr. Steinkohlen, 4,500 Ctr. Glaubersalz und andere inländische Produkte im Gesammtwerthe von 100,000 Mk. verarbeitet hätten.) Wenn sich Derartiges nun schon bei der Flaschenfabrikation geltend macht, so ist es leicht einzusehen, um wie viel ungünstiger die Verhältnisse in der Kunstglasfabrikation liegen, bei der gerade die Formgebung das Werthvollste ist und die Eigenart des Arbeiters das Meiste leistet, während das Material erst in zweiter Reihe mitspricht. Den Venetianer Gläsern giebt ja ihren wesentlichen Reiz erst diese gewissermaassen persönliche Einwirkung, indem jedes Glas anders als das vorhergehende geformt ist und somit als Unikum dasteht. Wie die deutsche Glasindustrie es durchsetzen soll, besonders in dieser Richtung sich tüchtige Arbeiter zu erziehen, ist unter den jetzigen Verhältnissen schwer abzusehen, ja es ist fast sicher, dass Deutschland an Raum und Markt verlieren wird, wenn nicht eben hinsichtlich der Gewerbegesetzgebung die in allen anderen Staaten herrschenden Rücksichten eintreten und durch Schulen und Musterausstellungen etwas für die Industrie geschieht: andernfalls ist vorauszusehen, das Deutschland, wenn auch nicht von den Amerikanern, doch von den Franzosen und Engländern dauernd überholt werde [1]).

Literatur.

1) Wilhelm Steigerwald, Die Luxusglaswaaren-Industrie auf der Weltausstellung zu Paris 1878.

Der für den Polytechnischen Verein in München geschriebene fachmännische Bericht ist auch für weitere Kreise bemerkenswerth und ist abgedruckt im Bayer. Industrie- und Gewerbeblatt 1879 März und April p. 99.

---

1) Es sind, so sagt der Verf. am Schlusse seines Exposé's, bekanntlich bei Gelegenheit der Philadelphia-Ausstellung der deutschen Industrie vielfache und nicht immer unverdiente Vorwürfe gemacht worden; dass aber die deutsche Industrie nicht allein die Schuld daran trägt, wenn sie nicht überall auf der ihr gebührenden Höhe blieb, dafür liefert die jetzige Lage der deutschen Glasfabrikation redendes Zeugniss. Wir haben in Deutschland eine Anzahl von chemischen und technischen Lehranstalten, um die wir bezüglich der Vielseitigkeit und Fülle der Ausstattung von allen anderen Ländern beneidet und welche als Vorbilder citirt werden, für die Glasindustrie haben aber alle diese Institute seit Jahrzehnden so gut wie nichts gethan (? Sind die ausgezeichneten Arbeiten von O. Schott, Fr. Knapp, Ebell, R. Weber u. A. so ganz nichtssagend? Möge doch vor Allem der Glasindustrielle die Fragen genau präcisiren, deren Beantwortung er von der technischen Lehranstalt wünscht! D. Red.), obgleich in dieser Fabrikation gerade durch die Fortschritte, die sie bezüglich ihrer Ofentechnik aus Siemens' Erfindung gemacht hat, eine grosse Reihe der für Mineralchemie und chemische und metallurgische Technik wichtigsten und interessantesten Fragen zu lösen waren, bez. noch zu lösen sind: Die Verwendung der verschiedenen zur Glasfabrikation brauchbaren Mineralien, die Benutzung des Kochsalzes als Alkaliquelle, die Wirkung und der Werth der Fluorverbindungen beim Schmelzprocess, die Stellung und Bedeutung der Thonerde in den Glasflüssen, die Wirkung der verschiedenen Färbungs- und Entfärbungsmittel, die verschiedenen Abweichungen des Schmelzprocesses, Rauhen, Gispen und zahlreiche andere Punkte, die dem Glashüttenmann jeden Augenblick entgegentreten und bezüglich derer er lediglich auf die roheste Empirie angewiesen ist, harren noch der wohlverdienten wissenschaftlichen Bearbeitung und Ausbeutung. Nicht minder dringend bedarf die deutsche Glasindustrie gerade in ihren Massenartikeln guter Vorbilder und Modelle und schliesslich wol nicht am mindesten die gleiche gesetzliche Berücksichtigung, welche andere Industriegebiete, mit denen sie auf dem Weltmarkt wie auf dem eigenen heimischen Markte concurriren will und muss, dem Hüttenbetriebe gewähren.

B. *Keramik.*

Eine allen Anforderungen genügende Eintheilung der Thonwaaren ist eine bisher nicht völlig gelöste Aufgabe. Brongniart war der Erste, der eine Klassifikation versuchte, und die in seinem *Traité des arts céramiques* niedergelegte bildete, ungeachtet ihrer Unvollkommenheiten, so ziemlich das Eintheilungsprincip aller Lehr- und Handbücher der Thonwaarenindustrie, bis Salvétat 1857 [1]) mit seiner Klassifikation auftrat, welche auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Masse und Glasur sich stützend, viele Anhänger fand und ihrer Uebersichtlichkeit und ihrer Aehnlichkeit mit einem naturhistorischen Systeme wegen gern adoptirt wurde. Seitdem ist fast ein Vierteljahrhundert verflossen und die emsigen Arbeiten auf dem Gebiete der Keramik und der keramischen Archäologie hatten eine Anzahl von Produkten aus Thon kennen gelernt, die in den Rahmen der alten Eintheilung sich nicht fügen wollten. Es ist daher als ein grosses Verdienst von F. Jännicke [2]) zu bezeichnen, dass derselbe mit seiner zeitgemässen Klassifikation hervortrat, von der wir im Folgenden den wesentlichsten Theil mittheilen.

I. Klasse. Poröse Fabrikate. Allgemeiner Charakter: Thon-, kiesel- und kalkhaltige, auf dem Bruche mehr oder weniger rohe, erdige Massen mit saugendem (an der Zunge klebendem), nie durchscheinendem Scherben, welcher unglasirt Flüssigkeiten mehr oder weniger leicht durchlässt.

1) Die gewöhnliche Ziegelwaare, bestehend in Ziegeln, Backsteinen, Röhren und allen denselben verwandten Erzeugnissen von meist roher Fabrikation und erdiger, mehr oder weniger ungleicher, unreiner, oft sandiger, immer aber eisen- und kalkhaltiger, magerer Masse (Lehm, Thonmergel etc.). Die hierhergehörigen in der Regel wenig klingenden Erzeugnisse sind stark porös, leicht ritz- und schmelzbar und stets gefärbt, aus Gelb durch Roth nach Braun bis gegen Schwarz. Etwaige Glasur oder mässige Verzierung mit Email

1) Salvétat, Leçons de Céramique, Paris 1857 Tome II p. 6 (ferner Jahresbericht 1857 p. 202).

2) F. Jännicke, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 46 p. 426; 47 p. 436; 48 p. 444; 49 p. 452.

übt auf die Klassifikation keinen Einfluss. Von älteren Objekten gehören zahlreiche primitive Gefässe des Alterthums von roher Form hierher.

2) Die feuerfeste Thonwaare, von ähnlicher Zusammensetzung, aber unter Anwendung reinerer und feuerfester Thone und höherer Hitzgrade erhalten. Hierher gehören namentlich die sogenannten künstlichen Steine, Klinker, Münchener Pflastersteine, Bauxit- und Dinassteine von verschiedenartiger Massecomposition, an welche sich Röhren, Schmelztiegel, Muffeln, Kapseln zum Porcellanbrennen etc. anreihen.

3) Die Terracotten, von meist feinerer und gleichartigerer Masse, wie die unter 1) angeführten Fabrikate, aber im sonstigen Verhalten mit denselben übereinstimmend, dagegen stets durch mehr oder weniger künstlerische Behandlung in plastischer Richtung ausgezeichnet und in der Regel nur schwach gebrannt. Unter Terracotta — gebrannte Erde — versteht man zwar im Allgemeinen und in des Wortes weiterer Bedeutung alle Gegenstände in erdiger, unglasirter, vorzugsweise gelblich, bräunlich oder röthlich (mattfarbig) gebrannter Thonmasse, während man in der Keramik nach altem conventionellem Brauche diese Bezeichnung fast ausschliesslich im engeren, vorstehend definirten Sinne verwendet. Zur Zeit werden in Terracotta vorzugsweise plastische Kunstwerke, namentlich architektonische Ornamente, Vasen, Statuetten, Büsten etc., sowie die im Süden gebräuchlichen Kühlkrüge angefertigt. Bemalung, mässiger Emaildekor oder die zur Zeit häufig geübte Anwendung von in der Masse verschieden gefärbtem Thon, oder durchsichtiger Glasuren, bleibt auf die Klassifikation ohne Einfluss. Von älteren Specialitäten gehören hierher: a) Die griechischen oder etrurischen Vasen. b) Die sogenannten samischen Gefässe *(Terra sigillata)* der römischen Zeit. c) Zahlreiche Figürchen *(Tanagra* etc.) und Bauornamente des Alterthums. d) Manche Grab- und Bodenplatten des Mittelalters aus der Renaissance. e) Zahlreiche Statuetten, Büsten, Medaillons und Vasen der Renaissance.

4) Die Siderolithwaare, eine zwischen Terracotta und Steingut etwa die Mitte haltende Thonwaare, welche in Sachsen und Böhmen vorzugsweise für den Export und hauptsächlich in Gestalt von Ampeln, Körbchen, Vasen, Nippsachen etc. fabricirt wird, welche Gegenstände mit Lackfarben angestrichen und gefirnisst, theilweise aber auch vergoldet und bronzirt in den Handel kommen.

5) Die gewöhnliche Töpferwaare für Küche und Haushalt, von aus Töpferthon oder Thonmergel bestehender Masse, und roher, auf Massenproduktion berechneter Fabrikation. Der gewöhnlich gelblich oder röthlich gefärbte Scherben ist von geringer Härte und mit Beguss und Bleiglasur versehen. Weniger roh dekorirte und sorgfältiger gearbeitete Stücke können, wo der Zweck nicht offen zu Tage ·gt, und soweit nur die Dekoration in Betracht kommt, leicht mit ı demnächst aufzuführenden Begussfayencen verwechselt werden.

6) Die F a y e n c e — zum Unterschiede von dem seither, aber mehr in der Literatur wie in der Praxis, als „feine Fayence“ bezeichneten Steingut, auch gemeine Fayence genannt — welche sich vorzugsweise durch künstliche Dekoration in Plastik und Malerei auszeichnet. Sie zerfällt je nach dem äusseren Ueberzuge, unter welchem der aus Töpferthon, Thonmergel, plastischem Thon, Quarz und Kalk bestehende poröse, lockere und erdige, gelbliche bis rothe, bei verhältnissmässig niederer Temperatur gebrannte, wenig oder nicht klingende Scherben verborgen ist, in zwei Gruppen:

α) B e g u s s f a y e n c e — auch Halbfayence — d. h. Fayence mit Begussverzierung unter durchsichtiger, bleiischer oder borsäurehaltiger Glasur. Zur Zeit sind hierhergehörige Fabrikate vorzugsweise unter den Bezeichnungen „Schweizer Majoliken“ und „Sgraffito Majoliken“ deren Verzierungen theilweise in den Beguss eingeritzt sind, bekannt. Von älteren Specialitäten zählen unter diese Rubrik: a) Die Sgraffiati des 15. Jahrhunderts (*La Fratta* etc.) mit in den Beguss bis auf den Scherben eingeschnittenen Ornamenten. b) Die Toftschüsseln und die denselben verwandten Fabrikate der englischen Keramik.

β) E m a i l f a y e n c e — auch echte Fayence, gemeine Fayence oder schlechtweg Fayence genannt — (letztere Bezeichnungen dürften sämmtlich fallen zu lassen sein) — mit den Scherben gänzlich verhüllender undurchsichtiger Zinnglasur — Email —, deren Werth vorzüglich auf künstlerischer Modellirung und Malerei beruht. Sie steht zur Zeit gleichwie in den Zeiten der Renaissance in hohem Ansehen und werden in solcher, abgesehen von Imitationen alter Arbeiten, namentlich decorative Prachtgefässe und vornehme Luxusarbeiten überhaupt, und zwar unter Anwendung der raffinirtesten künstlerischen Mittel der heute hochentwickelten Emailtechnik hergestellt. Daneben geht die Fabrikation von Ofenkacheln und namentlich in England die Herstellung von Platten für Wandbekleidung, bei deren decorativer Ausstattung die angedeuteten Decorationsmittel ebenfalls häufige Verwendung finden. Roh decorirte Emailfayencen werden in neuerer Zeit häufig als „B a u e r n m a j o l i c a“ bezeichnet.

Von älteren Specialitäten zählen unter anderen zur Emailfayence: a) Die m a u r i s c h e n und s p a n i s c h - m a u r i s c h e n Fayencen — meist mit Metalllüsterdecoration, sowie die sogenannten *azulejos*, Fliesen, auf deren Zinnglasur erhaben contourirte, mit Emails in verschiedenen Farben ausgefüllte Zeichnungen ausgeführt sind. b) Die vorzugsweise der höheren Plastik angehörenden Fayencen der *della Robbia* (Altäre, Reliefs und Statuen). c) Die i t a l i e n i s c h e n Fayencen der Renaissance, die eigentliche Majolica. d) Die sonstigen Emailfayencen des 17. und 18. Jahrhunderts (Delft, Rouen, Nürnberg etc.). Was speciell die sogenannten „*modernen Majoliken*“ betrifft, so würde es sich nach dem Verf. empfehlen, diese unangemessene und vieldeutige Bezeichnung künftig ganz aufzugeben und statt derselben die sachlich richtigere Benennung der betreffenden Fabrikate als

Beguss- oder Emailfayencen oder Steingut in Anwendung zu bringen, womit unter näherer Bezeichnung des Stils der Decoration (in Sgraffitomanier — in maurischem — persischem — Delfter — Urbino- etc. Stil) eine präcisere und sachgemässe Bezeichnung erreicht werden würde.

7) Das Steingut, in früherer Zeit mehr als seither auch „feine Fayence" genannt, welche letztere Bezeichnung ganz fallen zu lassen sein dürfte. Die härtere, theilweise sogar sehr harte, sich mehr oder weniger weiss brennende, bezüglich der chemischen Bestandtheile vielfach wechselnde Masse besteht hauptsächlich aus plastischem Thon, Quarz, Feldspath, Kaolin, phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, während die Glasur Blei, Borax und Feldspath enthält, und die decorative Ausstattung vorherrschend in Malerei und Druck unter Glasur, seltener in Beguss ausgeführt wird. Die nach Zusammensetzung und Eigenschaften im Laufe der Entwicklung der Steingutfabrikation aufgetretenen sehr verschiedenartigen Fabrikate lassen sich am zweckmässigsten in zwei Gruppen scheiden:

α) Gewöhnliches, auch leichtes Steingut mit vorwiegend kalkhaltiger, kaolinarmer, schwach klingender Masse. Dieser Gruppe dürften die geringeren Qualitäten des englischen Steinguts, so die mit Feuerstein bereitete *flint ware* (earthen ware), dann die *cream colour* (Plastischer Thon 83, Feuerstein 46, Pegmatit 1) und *Queen's ware* (Plastischer Thon 60, Kaolin 16, Feuerstein 16, Drehspäne 8), sowie die französische *Cailloutage* und ordinaire *terre de pipe* zuzurechnen sein, ebenso die unglasirten aus sich weiss brennendem, feuerfestem Thon bereiteten Thonpfeifen. Von älteren Specialitäten gehören folgende Erzeugnisse hierher: a) die persischen und Rhodiser Fayencen mit Beguss unter Bleiglasur. b) die ähnlich behandelte italienische Mezza Majolica. c) die Palissy-Fayence mit meist in Relief und naturalistisch behandelten Amphibien, Fischen, Weichthieren etc. unter farbiger Bleiglasur. Charakteristisch für diese Fayencen ist deren geringer Kalkgehalt (1,52 Proc.). d) die Oiron-Fayence — *Henri-deux* — mit plastischen Ornamenten und mittelst Metallstempeln eingepressten und mit gelben und bräunlichen Massen nielloartig ausgefüllten Verzierungen — Arabesken im Renaissancestil — unter gelblicher Bleiglasur.

β) Hartsteingut oder englisches feines Steingut von kaolin- und feldspathreicher, weisser und stark klingender Masse von grösster Härte, welches als dem Hartporcellan nahezu ebenbürtig zu betrachten ist. Ausser den in England (und den Vereinigten Staaten, namentlich Trenton, N. J. d. Red.) als „*Ironstone*", „Stone China", „Granite Ware", „Parisian Granite" etc. bezeichneten Fabrikaten, welche dieser Gruppe angehören, dürfte auch das feinere deutsche Steingut (Mettlach, Schlierbach etc.) hier einzureihen sein, ebenso die feineren Qualitäten der französischen *Terre de pipe (Lithocérame)* und das Halbporcellan oder *Opaque China* von Leboeuf, Milliet & Co. in Creil.

II. Klasse. Dichte Fabrikate. Allgemeiner Charakter: Thon- und kieselhaltige, sehr dichte und harte, klingende, feinkörnige Massen mit theils muscheligem, theils krystallinischem Bruch und nie saugendem, für Flüssigkeiten undurchdringlichem und bei geringer Dicke meist durchscheinendem Scherben.

1) Das Steinzeug von gleichartiger, aus plastischem Thon, Sand und Zusatz von Scherben von gebranntem Steinzeug bestehender, stets gelblich-, grau-, bräunlich oder röthlich gefärbter, entweder unglasirter oder mit Salzglasur, seltener mit Blei-, Borax-, Zinn-, Thon-, Eisenschlacken- oder Basaltglasur überzogener Masse mit scharfkantigem, muscheligem Bruch. Die Decoration beschränkt sich vorwiegend auf Reliefs, eingepresste Ornamente oder dick aufgetragenes Email von reliefartiger Wirkung, und von Farben sind vorzugsweise Blau, Braun und Violett gebräuchlich. Seltener finden theilweise farbiger Beguss, sowie Druck Anwendung. Von älteren Specialitäten gehören hierher: a) Zahlreiche, fälschlich unter „Porcellan" gehende, mit Zinnglasur überzogene chinesische Vasen in Craquelé und Seladon. b) Das rheinische Steinzeug der Renaissance, dessen Fabrikation sich in Nassau bis in die Gegenwart erhalten hat. c) das Creussener Steinzeug mit theilweiser Emailverzierung. d) Das ältere Bunzlauer Steinzeug. Für die heutige Fortbildung des Steinzeugs ist die nach ihrem vorzüglichsten Fabrikanten, Doulton in Lambeth, benannte gelbliche bis dunkelbraune Lambeth- oder Doultonwaare bemerkenswerth.

2) Die Steinmassen von grösster Härte, aber sehr veränderlicher Zusammensetzung. Sie bestehen in der Hauptsache aus plastischem oder feuerfestem Thon mit Zusatz von Flussmitteln, Feldspath, Quarz etc. und zerfallen in zwei Gruppen.

α) Die gewöhnlichen Steinmassen von mehr oder weniger roher, ungleichartiger, im äusseren Ansehen, wie auf dem Bruche theilweise natürlichen Gesteinen und Felsarten (Marmor, Sandstein, Granit, Porphyr etc.) ähnlicher Masse. Hierher gehören vorzugsweise der Gegenwart ihre Ausbildung verdankende Fabrikate und zwar die Boden- und Trottoirplatten, mit Einschluss der meist aus verschiedenfarbigen Massen geformten Mosaikplättchen und der auch zu Wandbekleidungen geeigneten, mit verschiedenfarbigen, eingelegten Ornamenten verzierten sogenannten enkaustischen oder inkrustirten Fliesen, deren Fabrikation zum Theil noch in geheimnissvolles Dunkel gehüllt ist.

β) Die feine Steinmasse (feines Steinzeug) von veränderlicher Zusammensetzung, aber vorwiegend aus sich weiss brennendem Thon und Kaolin unter Zusatz von Feldspath, Feuerstein oder Quarz als Flussmitteln bestehend und entweder unglasirt bleibend oder mit theils feldspathhaltiger, theils bleiischer und borsäurehaltiger Glasur versehen. Die feine Steinmasse ist bei geringer Scherbenstärke meist durchscheinend und bildet die Uebergangsstufe zum Porcellan. Hierher gehören unter anderen die aus einer Mischung von Porcellanmasse mit

feuerfestem Thon bestehenden sogenannten Berliner Gesundheitsgeschirre, sowie als neueste, verdienstvollste Leistung auf diesem Gebiete, die sogenannten Chromolithe von Villeroy & Boch. Von älteren Specialitäten gehören hierher: a) das weissliche Siegburger Steinzeug. b) Wedgewood's Basaltmasse (Aegyptian), Jaspis (Jasper), Bambus und denselben ähnliche Fabrikate.

3) Das weiche Porcellan oder Frittenporcellan *(Porcelaine à pâte tendre)*. Es verdankt letztere Bezeichnung dem Umstande, dass die den Fluss gebenden Substanzen vor der Mischung der Masse gefrittet worden und umfasst die beiden folgenden Fabrikate, welche zwar dem Hartporcellan in der weissen Farbe, der Transparenz und der glanzvollen Glasur mehr oder weniger entsprechen, dagegen demselben, was Härte und einige sonstige Eigenschaften betrifft, fern stehen.

α) Das französische Frittenporcellan, ein dem Glase verwandtes, unvollständig geschmolzenes Kalithonerdesilicat, das richtiger ein kalkreiches Glas von glasartiger, feinkörniger, aus Salpeter, Sand, Kreide, Alaun, Kochsalz, Soda, Gyps und Kalkmergel bestehender Masse mit leicht ritzbarer, bleiischer, dem Flintglase ähnlicher Kieselglasur, dessen leichtflüssige Oberfläche in hohem Grade die decorative Ausstattung mit Malerei begünstigt und in dieser Beziehung entschiedene Vorzüge gegenüber dem Hartporcellan besitzt. Diese Eigenschaft hat den Ruf des „alten Sèvres" begründet, welches auch heute noch, wenn auch nur im Interesse der Befriedigung antiquarischer Liebhaberei, fabricirt wird. Von neueren Fabrikaten steht dem französischen Frittenporcellan das zwischen Milchglas und Email etwa die Mitte haltende, aus Kryolith, Sand und Zinnoxyd fabricirte amerikanische Heissgussporcellan *(hot cast porcelain)* [1]) nahe, sowie die modernen Porcellanknöpfe, Polsternägel etc.

β) Das englische Frittenporcellan, von mannigfach wechselnder Zusammensetzung, an welcher aber gebrannte Knochen, oder an deren Stelle natürliche Phosphate, wie Apatit etc., dann Kaolin und Pegmatit vorwiegend, nächst diesen zuweilen Feuerstein, Soda, Borax und Zinnoxyd betheiligt sind und leicht ritzbarer, bleiischer, wenig haltbarer Boraxglasur. Es steht etwa zwischen Hartsteingut und Hartporcellan, zeichnet sich durch ungewöhnliche Transparenz, sowie reinste weisse, alabasterähnliche Farbe aus und bietet für die farbige Ausstattung dieselben Vorzüge wie das französische Frittenporcellan.

γ) Das Parian, ein für plastische Arbeiten, Statuetten etc. sehr beliebte englische, hauptsächlich aus Feldspath und Kaolin, mit Zusätzen von Quarz, Flintglas, Potasche oder auch Calciumphosphat bestehende Biscuitmasse von mildem, gelblichem Thon und wachsartigem, an parischen Marmor erinnerndem Ansehen, welches 1848

1) Jahresbericht 1868 p. 370; 1869 p. 329; 1874 p. 510.

von **Minton** und **Copeland** in Stoke upon Trent fast zu gleicher Zeit zuerst dargestellt worden ist.

4) Das **Hartporcellan** (ächtes Porcellan) von gleichartiger, weisser, stark klingender, sehr harter, mit dem Messer nicht ritzbarer, strengflüssiger, bei geringer Scherbenstärke stark transparenter, auf dem etwas fettglänzenden Bruche schwach muscheliger und feinkörniger, im Wesentlichen aus Kaolin und Feldspath, zum Theil mit Zusätzen von Kalk, Quarz und Porcellanscherben bestehender Masse und harter, der Masse in der Zusammensetzung mehr oder weniger ähnlicher, aber mit mehr Flussmitteln versetzter Glasur. Man unterscheidet hierbei die vorzugsweise in Frankreich gebräuchliche kalkfreie, milchartig getrübte Feldspathglasur und die in Deutschland vorherrschende, vollkommen durchsichtige Kalkglasur von härterer, kälterer Wirkung. Unglasirtes, aber dem Glattbrande ausgesetzt gewesenes Porcellan wird als Biscuit oder Statuenporcellan bezeichnet. —

W. **Olschewsky**[1]) bringt die Details einer Untersuchung einiger **Ziegelmaterialien**[2]), aus welchem wir Nachstehendes entnehmen.

Bestandtheile	Siegersdorf			Schwarzehütte			Rathenow			Eberswalde		
	Gesammt	Sand	Thon-substanz	Gesammt	Sand	Thon-substanz	Gesammt	Sand	Thon-substanz	Gesammt	Sand	Thon-substanz
SiO_2	69,22	50,16	19,06	75,31	64,01	11,30	74,17	59,59	14,58	71,69	65,18	6,51
Al_2O_3	16,16	0,74	15,42	12,40	5,34	7,06	11,84	2,14	9,70	7,72	2,63	5,09
Fe_2O_3	6,08	0,46	5,62	4,02	0	4,02	5,32	0,43	4,89	3,25	0,17	3,08
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,88	0	5,88
MgO	1,26	0,44	0,82	1,32	0,10	1,22	1,28	0,30	0,89	1,23	0,57	0,66
K_2O	1,59	} 1,54	1,30	2,16	} 2,67	2,15	1,76	} 1,65	1,65	1,78	} 2,20	1,14
Na_2O	1,25			2,66			1,54			1,56		
CO_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,39	0	4,39
Verl. *	4,56	0	4,56	2,30	0	2,30	4,57	0	4,57	2,41	0	2,41
Zus.	100,12	53,34	46,78	100,17	72,12	28,05	100,48	64,11	36,37	99,91	70,75	29,16

* Verl. = Wasser und organische Substanz.

Als diese Thone aber der Schlämmanalyse unterworfen wurden, ergab sich folgendes Resultat:

1) W. **Olschewsky**, Notizbl. des deutschen Ver. f. Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 1 p. 106—113 (im Auszuge Dingl. Journ. 233 p. 471).

2) Die Fortsetzung und die Ausführung früherer Versuche bringt W. **Olschewsky** in einer ausführlichen Arbeit im Notizbl. des deutschen Ver. f. Fabrikation von Ziegeln 1879 XV Heft 3 p. 319—380.

Thon von	Thon-substanz	Schluff	Staubsand	Streusand	Grober Sand
Siegersdorf . . .	39,46	16.80	3,48	27,83	12,22
Schwarzehütte . .	6,38	38.02	27,31	26,94	0,78
Rathenow . . .	12,56	36.49	10,82	33,12	6.68
Eberswalde	14,97	29.83	9,21	26,65	18,82

Hiernach ist die Angabe der Schlämmanalyse offenbar nicht richtig, da diese z. B. statt der wirklich vorhandenen 28 Proc. Thonsubstanz nur 6 Proc. beim Thon von Schwarzehütte findet. Ja als dieses feinste Schlämmprodukt chemisch untersucht wurde, zeigte sich, dass es aus 56,30 Proc. Sand und 43,70 Proc. wirklicher Thonsubstanz bestand. Offenbar hat sonach nicht nur der Sand, sondern auch die Thonsubstanz eine verschiedene Korngrösse, so dass man das Mengenverhältniss derselben nicht durch den Schlämmprocess ermitteln kann. Berechnet man nach der früher angegebenen H. Seger'schen Formel $(a + b)\frac{a}{b}$ die Feuerfestigkeitsquotienten, so ergeben sich für die vier Thone 2,80, 0,79, 1,36 und 0,33. Direkte Versuche ergaben jedoch, dass die Proben ihre Form verändern bei etwa 1250, 1150, 1050 und 950°. Diese Abweichung der beobachteten und berechneten Feuerfestigkeit erklärt sich leicht aus dem Sandgehalt. Je grösser dieser ist, um so schwieriger wird der Stein seine Form verändern, auch wenn bereits die Thonsubstanz erweicht ist. —

H. Seger[1]) hat seine trefflichen Arbeiten über die Beziehungen der Zusammensetzung der Kaoline und deren Verhalten im Feuer[2]) fortgesetzt. In der vorliegenden Arbeit stammen die der Untersuchung unterworfenen Kaoline aus Sennewitz. Bei dem Bezuge von Rohmaterialien für die feineren Zweige der Thonwaarenindustrie ist der Fabrikant stets bemüht, solche Materialien zu erlangen, welche eine möglichst gleichbleibende Zusammensetzung haben, um nicht in die Lage gebracht zu werden, bei einem Wechsel der Bezugsquellen für die Rohmaterialien auch die durch lange und kostspielige Versuche ausprobirten Verhältnisse des Massenversatzes ändern und damit wiederum von Neuem zu Versuchen veranlasst zu werden, das mit dem Wechsel oft verloren gehende „Recept“ wieder zu finden. Für diejenigen Materialien, welche die Natur in wenig wechselnder chemischer Zusammensetzung liefert, wie Feldspath, Quarz, Kalkstein, Schwerspath oder diejenigen, welche Gegenstand der Gewinnung in chemischen Fabriken sind, wie die Blei- und Borsäurepräparate ist dieses Erforderniss relativ leicht zu erfüllen. Viel schwieriger ist dies

1) H. Seger, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 18 p. 157; im Auszuge Dingl. Journ. 233 p. 466.
2) Jahresbericht 1877 p. 516 und 517.

bei den Thonmaterialien möglich, welche nicht allein je nach den verschiedenen Fundstellen, sondern auch an derselben Gewinnungsstelle an verschiedenen Orten des Lagers von sehr wechselnder Beschaffenheit sich erweisen. In der Regel werden daher bei eigener Gewinnung des Thonmaterials nur bestimmte durch äussere Merkmale erkennbare und in ihren Eigenschaften erprobte Theile des Lagers angewendet; bei gekauften Rohmaterialien ist es der Ruf, welchen sich bestimmte Bezugsquellen erworben haben, welcher vor allen Dingen für die Wahl maassgebend ist, und man zieht es oft vor, erprobte Materialien mit beträchtlichen Kosten aus weiter Ferne kommen zu lassen, in der Nähe befindliche aber als scheinbar unbrauchbar zu verwerfen, um die Sicherheit des Betriebes nicht zu gefährden. Es hat dies nach Lage der Sache und besonders der mangelnden Kenntniss der Beziehungen, welche zwischen der chemischen Zusammensetzung der Thone und den Eigenthümlichkeiten, welche sie bei der Fabrikation zeigen, bisher seine Berechtigung gehabt; es muss aber die Aufgabe der Wissenschaft sein, diese Beziehungen klar zu stellen, um die Beschränkungen, welche sich der Fabrikant in Bezug auf die Verwendung seines Hauptmaterials auferlegen musste, aus dem Wege zu räumen und ihm eine grössere Auswahl unter denjenigen Bezugsquellen zu gestatten, welche ihm erreichbar sind, ohne bei einem aus geschäftlichen Rücksichten wünschenswerthen Wechsel die Sicherheit des Betriebes zu gefährden. Die bisher gebräuchlichen Untersuchungsmethoden der Kaoline waren nicht geeignet, ein auch nur annähernd richtiges Bild von dem Verhalten derselben bei der Fabrikation zu liefern, und man hat deshalb der chemischen Analyse in der Praxis eine geringere Wichtigkeit beigelegt, als den mit dem Material angestellten praktischen Proben. In der That mag es dem Praktiker meist unmöglich sein, sich ein Urtheil über das Verhalten des Kaolins nach den Zahlen der empirischen chemischen Analyse zu bilden, welche ihm wol die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandtheile vorführen, ihm aber keinen Aufschluss geben über die Gruppirung derselben zu Verbindungen, die ein ganz von einander abweichendes physikalisches Verhalten zeigen, wie das wasserhaltige plastische Thonerdesilicat, die eigentliche Thonsubstanz, und die der Verwitterung entgangenen aber zum feinsten Pulver zerriebenen Reste von Feldspath und Quarz. Eine Zahlenangabe, wie sie dagegen die rationelle Analyse liefert, welche dieser Gruppirung der entfernteren Bestandtheile des Kaolins zu seinen näheren mineralischen Bestandtheilen Ausdruck giebt, ist von ungleich grösserer praktischer Bedeutung, als die empirische chemische Analyse, denn nicht die gesammte Thonerde kommt für die Bildsamkeit der Masse und ihre Verarbeitungsfähigkeit in Betracht, sondern nur derjenige Theil, welcher der plastischen Thonsubstanz angehört; nicht die gesammte Kieselsäuremenge ertheilt dem Scherben Dichtigkeit und Standbarkeit im Feuer, sondern nur die in Form von Quarz darin enthaltene; nicht alles Alkali wirkt als Sinterungsmittel, sondern zunächst nur der Theil, welcher in Form von Feldspath im Kaolin oder der fertigen Masse ent-

halten ist. Die praktischen Versuche, wie sie von Zeit zu Zeit bei den Schwankungen, welche der Kaolin in seiner Zusammensetzung selbst bei derselben Fundstelle aufweist, bei neuen Bezügen erforderlich sind, um eine Gleichmässigkeit der Fabrikation zu sichern, ergeben wol ein Urtheil darüber, ob sich das Material ohne erhebliche Aenderungen der Eigenschaften der Masse in einen ein für allemal festgehaltenen Versatz einfügen lässt, geben aber wol keinen Aufschluss darüber, in welcher Weise dieser Versatz etwa abzuändern wäre, wenn trotz einer abweichenden Zusammensetzung des Kaolins die Verwendung desselben dennoch nöthig oder wünschenswerth ist. Auch hierüber kann die rationelle Analyse Aufschluss ertheilen; zeigt dieselbe eine Steigerung oder Verminderung des Quarzgehaltes des Kaolins an, so wird man eben so viel, als Quarzpulver durch denselben in die Masse gebracht wird, den Quarzzusatz im Versatz vermindern oder vermehren müssen; bringt der Kaolin selbst Feldspath in die Masse, so wird man um ebenso viel weniger davon zusetzen dürfen, um die Masse auf einer constanten Zusammensetzung zu erhalten. Man kann dadurch die empirische chemische Analyse für praktische Zwecke ganz entbehren, denn da nicht nur der Quarz und der Feldspath, sondern auch, wie aus bisher von dieser Stelle veröffentlichten zahlreichen Untersuchungen hervorgeht, die Thonsubstanz eine nahezu constante Zusammensetzung in den hier in Betracht kommenden reinen Materialien aufweist, so lässt sich dieselbe mit für praktische Zwecke genügender Genauigkeit aus der rationellen Analyse durch Rechnung herleiten. Wiewol aus theoretischen Gründen eine Beurtheilung der Anwendbarkeit eines bestimmten Kaolins für einen bestimmten Masseversatz allein nach den Resultaten der rationellen Analyse statthaft sein dürfte — wofern die Abwesenheit grober und nicht ausschlämmbarer Bestandtheile, welche denselben überhaupt unbrauchbar machen, constatirt ist — so erschien es doch von Interesse, in einer Reihe von Versuchen die aus der Theorie zu ziehenden Schlüsse mit den Ergebnissen einer rein praktischen Prüfung zu vergleichen, um die Richtigkeit der theoretischen Erwägungen dadurch zu erhärten und den Einfluss zu constatiren, welchen der Wechsel in der Zusammensetzung auf die in der Praxis hervortretenden Erscheinungen ausübt. Als Untersuchungsmaterial dienten hierfür 15 Bohrproben, welche auf der Sennewitzer Feldflur behufs Aufschliessung neuer Erdegruben für die Königliche Porcellan-Manufaktur in Berlin entnommen waren, und aus welchen nach den chemischen Analysen und praktischen Prüfungen im Ofen eine Auswahl für die zu fördernde Porcellanerde im Jahre 1878 getroffen worden war. Das Gestein, welches hier zur Bildung des Kaolins Veranlassung gegeben hat, ist Porphyr, welcher in der Nähe der Kaolingruben als festanstehendes Gestein zu Tage tritt. Der daraus durch Verwitterung entstandene Kaolin, der von Sand und Dammerde überdeckt ist, zeigt sich je nach der Beschaffenheit des Ursprungsgesteins in sehr unregelmässiger Beschaffenheit, bald mehr bald weniger gefärbt und sandhaltig. Die zur Untersuchung gezogenen Proben waren äusser-

lich von solcher Beschaffenheit, dass ihre Benutzbarkeit für die Porcellanbereitung wenigstens in Betracht gezogen werden konnte. Für die weiterhin beschriebenen Untersuchungen standen nur die aus dem Rohkaolin hergestellten geschlämmten Kaoline zur Verfügung, die Prüfung des Sandes war vorher in der Königl. Porcellan-Manufaktur empirisch ausgeführt und der Sand dann verworfen worden. Die für die Untersuchung benutzten Roh-Proben waren in ganz gleicher Weise behandelt worden, um ein Material zu erhalten, welches dem im Grossen durch Schlämmung gereinigten Kaolin in Bezug auf seinen Feinheitsgrad entspricht. Sie waren aufgeweicht worden, der Schlamm durch ein Sieb von 900 Maschen pro Quadratcentim. gegossen, wie es als Massensieb in der Königl. Porcellan-Manufaktur benutzt wird und die feinen Theile eingetrocknet. Nach den Mittheilungen über die Brennproben des Dr. Sarnow zeigte der auf diese Weise ausgeschiedene Sand folgende Eigenschaften:

Nummer des Rohkaolin	Ausgeschlämmter Sand	Beschaffenheit des Sandes nach dem Brennen im Porcellangutfeuer
	Proc.	
1	9,0	ziemlich weiss, etwas gesintert.
2	17,5	völlig zusammengeschmolzen.
3	20,0	weniger glänzende Schmelze bildend als Nr. 2.
4	20,5	wie Nr. 2.
5	23,75	völlig zerflossen, Schmelze schmutzig-grau mit zahlreichen braunen Flecken.
6	8,75	gelb, besonders die feineren Theile.
7	10,0	wie Nr. 6, doch etwas weniger gefärbt.
8	13,25	stark zusammengesintert, schmutzig gefärbt.
9	18,75	wie Nr. 8.
10	13,0	wie die vorhergehenden, aber noch schmelzbarer.
11	12,5	gelblich, wenig gesintert.
12	16,75	sehr gelb, wenig gesintert.
13	13,75	wie Nr. 11.
14	11,25	ziemlich weiss, stark gesintert.
15	12,50	wie Nr. 14.

Ein ähnliches Verhalten, wie es der grobe ausgeschlämmte Sand zeigt, wird man auch bei dem feinen nicht ausschlämmbaren und im Kaolin verbleibenden Sande annehmen dürfen. Die den Zwecken der Fabrikation entsprechend vorgerichteten geschlämmten Kaoline wurden nach dem Aufweichen und Durchkneten bei annähernd gleichem Feuchtigkeitsgehalt zu Platten geformt, diese in lederhartem Zustande in einer accurat gearbeiteten Bronce-Form zu scharfkantigen Plättchen von 66 Millim. Länge, 33 Millim. Breite und 10 Millim. Dicke nachgepresst und deren Länge nach dem Trocknen durch einen Maassstab mit Nonius, welcher eine Ablesung von 0,1 Millim. gestattet, festgestellt. Das Brennen der Proben erfolgte in derselben Kapsel im Verglühfeuer und

ebenso im stärksten Gutfeuer des Porcellanofens, die Proben radial und in gleicher Entfernung von der Kapselwand hochkantig aufgestellt, so dass eine möglichst gleichmässige Temperatur angenommen werden konnte und immer zwei Proben aus gleichem Material einander diametral gegenüberstehend. Die Schwindungsmessungen sind in der nachstehenden Tabelle immer Mittelzahlen aus vier Einzelmessungen an je 2 Längskanten zweier Proben. Die Porositätsmessungen wurden ausgeführt, indem die Proben trocken gewogen, nach dem Kochen in Wasser während 3 — 4 Stunden und Erkaltenlassen unter Wasser, äusserlich abgetrocknet, und wieder gewogen wurden. Die Zahlen der Tabelle geben die Wassermenge in Grammen an, welche 100 Grm. gebrannten Kaolins in ihren Poren aufzunehmen vermochten. In Bezug auf die Ausführung der Bestimmung der in den geschlämmten Kaolinen vorhandenen Mengen von Feldspath und Quarz sei auf frühere Mittheilungen über diesen Gegenstand verwiesen.

Geschlämmter Kaolin von Sennewitz.

Nr. der Probe	Zusammensetzung				Verhalten im Verglühfeuer (1000—1100° C.)			Verhalten im Porcellangutfeuer (1800—1900° C.)		
	Feldspath	Quarz	Thonsubstanz	Eisenoxyd	Schwindung lin.	Porosität	Färbung	Schwindung lin.	Porosität	Färbung
					Proc.			Proc.		
1	1,59	33,86	64,55	0,75	0,3	31,7	gelblichweiss	10,2	9,0	hellgelb
2	3,24	32,38	64,38	0,92	0,5	30,0	do.	11,7	2,6	grauweiss
3	2,42	31,13	65,50	0,93	0,5	30,4	do.	12,2	2,2	do.
4	5,55	29,36	65,09	0,78	0,3	31,5	do.	14,2	0	bläulichweiss, Kanten etwas durchscheinend
5	18,20	32,25	49,55	0,95	0,2	28,1	röthlichweiss	12,0	0	bläulichweiss, porcellanartig
6	1,21	33,39	65,40	0,73	0,7	31,6	gelblichweiss	10,1	10,0	gelblich, erdig
7	0,54	34,25	65,11	0,73	0,4	30,2	do.	8,3	12,2	hellgelb
8	5,01	36,28	58,73	1,33	0,4	28,8	do.	11,8	2,1	grauweiss
9	8,64	31,69	59,68	0,79	0,3	28,8	do.	12,9	0	do.
10	8,25	35,15	56,60	0,83	0,3	28,1	do.	12,0	0	do.
11	0,98	33,44	65,58	0,69	1,0	34,0	do.	6,0	20,9	gelblichweiss, erdig
12	1,30	31,61	67,09	1,11	0,8	30,4	do.	9,9	10,3	hellgelb
13	0,53	37,44	62,03	0,59	0,5	31,8	weiss	4,3	22,0	fast weiss, erdig
14	2,14	36,12	61,74	0,63	0,4	31,4	gelblichweiss	11,5	4,1	gelbgran
15	1,21	38,22	60,57	0,51	0,3	29,1	do.	11,4	3,3	do.

Bei Durchschnitt der vorstehenden Tabelle wird zunächst der starke Wechsel in dem Gehalt an unverwittertem Feldspath in den verschiedenen Proben auffallen, welcher zwischen den Grenzen 0,53 und 18,20 schwankt. Das Vorhandensein nicht unbeträchtlicher Mengen von Feldspath, der durch Schlämmung nicht aus dem Kaolin zu ent-

fernen ist und deswegen als integrirender Theil in die daraus herzustellenden Massen übergeht, giebt sich schon aus dem vorher angegebenen Verhalten des groben ausschlämmbaren Sandes zu erkennen. Weniger grosse Schwankungen zeigt der Quarzgehalt, welcher sich zwischen den Grenzen 29,36 und 38,22 Proc. bewegt. Der Gehalt an Thonsubstanz entspricht dem Gehalt an Feldspath und Quarz und bildet bei der hier anzunehmenden gleichen Constitution derselben einen Maassstab für die Bildsamkeit. Der Gehalt an Eisenoxyd — welches in den Zahlen für die Thonsubstanz eingeschlossen ist — schwankt ebenfalls nur innerhalb geringer Grenzen von 0,51 — 1,33 Proc., was dadurch erklärlich ist, dass nur solche Proben mit einander concurriren konnten, welche schon nach ihrem äusseren Aussehen sich als arm an Eisenoxyd erwiesen. Es ist nicht schwierig, die Beziehungen, welche zwischen den Resultaten der Analyse und dem Verhalten im Feuer, aus den gefundenen Zahlen für die Schwindung, den Grad der Porosität und die Art der Färbung herauszufinden. Die Schwindung in schwachem Feuer, bei welchem eine gegenseitige Einwirkung der Bestandtheile der Kaoline auf einander nicht anzunehmen ist, ist nur eine sehr geringe und übersteigt kaum die Beobachtungsfehler, welche bei der Messung wahrscheinlich sind. Der Grad der Porosität zeigt zwar auch hier nur geringe Schwankungen, trotzdem lässt sich eine Gesetzmässigkeit darin erkennen, indem diejenigen Proben, welche die geringsten Mengen Thonsubstanz führen, einen geringeren Porenraum enthalten, also dichter sind, als die an Thonsubstanz reichen. Es erklärt sich dies nicht nur aus der dichteren Lagerung, welche durch die Magerung mit den nicht plastischen Bestandtheilen Feldspath und Quarz bis zu einer weit tiefer liegenden Grenze herbeigeführt wird, sondern auch durch den grösseren Verlust an chemisch gebundenem Wasser bei einem grösseren Gehalt an Thonsubstanz. Die Färbung der schwach gebrannten Kaoline ist ihrem Eisengehalt und der Art der Vertheilung desselben entsprechend in allen Fällen eine weisse, in's gelbliche oder röthliche ziehende. Auffallender, als bei geringer Brenntemperatur gestaltet sich das Verhalten der Kaoline bei der höchsten Temperatur des Porcellangutfeuers. Es zeigt sich hier, dass die Proben, in welchen der Gehalt an unverwittertem Feldspath ein verschwindend kleiner ist, auch den relativ geringsten Grad von Sinterung zeigen und ihr erdiges Aussehen selbst bei den höchsten Temperaturen erhalten, dabei auch nur eine geringe Verdichtung aufweisen. Es kann angenommen werden, dass eine nennenswerthe Einwirkung der für sich bei dieser Temperatur unschmelzbaren mineralischen Componenten nicht stattfindet, und dass der geringe Gehalt an Flussmitteln, Feldspath und Eisenverbindungen nicht ausreicht, um eine solche Einwirkung einzuleiten. Mit steigendem Feldspathgehalt (2—5 Proc.) nimmt die Verdichtung zu und ertheilt den Kaolinen eine steingutartige Beschaffenheit, bei noch höherem Feldspathgehalt nimmt der gebrannte Kaolin mehr und mehr den Charakter des harten Porcellans an. Die mit der völligen Verdichtung gleichzeitig fortschreitende Schwindung

steht in einer innigen Beziehung zu dem Grade der Porosität im schwachgebrannten Zustande, derart, dass die anfänglich lockersten, d. h. an Thonsubstanz reichsten Mischungen auch die grösste Feuerschwindung aufzuweisen haben; es lässt sich diese Erscheinung selbstverständlich nur an denjenigen Proben wahrnehmen, bei welchen die Schwindung durch völligen Schluss der Poren ihr Ende erreicht hat. Die Färbung, welche die Proben im stärksten Feuer annehmen, erscheint weniger als ein Ausdruck für den Eisenoxydgehalt (welcher übrigens innerhalb der für die Porcellan- und Steingutbereitung zulässigen Grenzen bleibt) als vielmehr für den Grad der Sinterung und damit mittelbar für den Gehalt an unzersetztem Feldspath. Die Färbung ist in den porösesten Proben die lichteste, fast weiss, wird bei grösserer Verdichtung gelb und geht bei nahezu vollendeter Schwindung durch gelbgrau und grauweiss in das bläuliche Weiss des Porcellans über. Es hängt diese Veränderung unzweifelhaft zusammen mit der Einwirkung des Schmelzflusses auf das Eisenoxyd. Das reine Eisenoxyd hat eine rothe oder braune Farbe; es löst sich in Glasflüssen mit gelber, bei kleinen Mengen kaum bemerkbarer Färbung auf. Eine solche Lösung zu hellgefärbtem Glase muss aber um so leichter in den Kaolinen beim Brennen auftreten und die durch das freie Eisenoxyd verursachte Färbung um so wirkungsvoller vernichten, je grösser die Menge des unzersetzten, in völligen Fluss kommenden Feldspaths ist. Auch auf die Oxydationsstufe, in welcher sich das Eisen nach dem Erhitzen befindet, ist der Sinterungszustand von Einfluss. In der reducirenden Ofenatmosphäre wird zwar das nicht von dem schmelzenden Feldspath gelöste Eisenoxyd, ebenso wie das gelöste, in Eisenoxydul umgewandelt werden; bei dem ersteren wird jedoch beim Abkühlen eine Rückbildung zu Eisenoxyd stattfinden können, in um so höherem Maasse, je poröser die Masse geblieben ist, während bei der völlig verdichteten die Einwirkung des Sauerstoffs mindestens sehr herabgemindert ist. Es zeigt sich dies recht deutlich aus der Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes in den zwei Proben 5 und 6, die in derselben Kapsel nebeneinander gebrannt denselben Einflüssen ausgesetzt waren. Es enthielt nach dem Brennen im Gutfeuer:

	Eisenoxyd	Eisenoxydul
Nr. 5	0,0 Proc.	0,98 Proc.
Nr. 6	0,42 „	0,34 „

Die Färbung, welche durch das Eisenoxyd resp. Eisenoxydul beim Brennen der Kaolinproben hervortritt, kann demnach allein nicht ausschlaggebend sein für die Beurtheilung des Verhaltens als Bestandtheil der Masse, d. h. nach dem Zugeben von Flussmittel. Ein ungleich sichreres Merkmal für die vom Eisengehalt zu erwartenden Uebelstände bietet das Aussehen des ausgeschlämmten Sandes, welches die mehr oder weniger gleichmässige Vertheilung der färbenden Eisenverbindungen beurtheilen lässt. Nach der üblichen *Prüfungsweise der Kaoline*, durch Brennen desselben im Porcellangutfeuer und Beurtheilung des Aussehens derselben, wird derjenige immer als der *beste* erscheinen, *welcher beim*

Brennen am porösesten bleibt, er erscheint als der weisseste und feuerfesteste; schon ein geringer Gehalt an Feldspathresten aber wird einen solchen durch die dadurch bewirkte Sinterung missfarbig werden lassen, sofern der Feldspathgehalt nicht so bedeutend ist, dass er im Feuer eine völlige Verdichtung und Lösung des Eisenoxyds herbeiführt. Es werden hierdurch von vornherein alle Kaoline, welche einen geringen Feldspathgehalt besitzen, ausgeschlossen oder als von geringerer Qualität betrachtet werden müssen, ohne dass dies in Wirklichkeit begründet sein muss und beim Masseversatz hervorzutreten braucht. Und doch verdient vom ökonomischen Standpunkt aus der in manchen Kaolinen vorkommende nennenswerthe Feldspathgehalt alle Beachtung. In Deutschland verwendet man vorzugsweise die sehr feuerfesten feldspath-armen oder feldspathfreien Kaoline; die Vorzüglichkeit mancher französischen Kaoline, namentlich derer von Limoges, dürfte zum Theil auf ihren hohen Gehalt an Feldspath zurückzuführen sein. Ist ein Kaolin sonst brauchbar, so findet sich das Correctiv für seinen Feldspathgehalt einfach in einer entsprechenden Abänderung des Versatzes, die durch ein einfaches Rechenexempel nach den Zahlen der rationellen Analyse zu bewirken ist. Es würde deshalb den Verhältnissen mehr entsprechen, nicht die Kaoline für sich einer praktischen Prüfung durch Brennversuche zu unterwerfen, sondern nach den Zahlen der rationellen Analyse, also unter Berücksichtigung des im Kaoline enthaltenen Feldspath- und Quarzgehaltes, gleich probeweise einen Masseversatz auszuführen und diesen einer Prüfung im Feuer zu unterwerfen. —

C. Bischof[1]) lieferte eine Zusammenstellung der gegenwärtig herrschenden Ansichten über die Plasticität der Thone. Die Plasticität und das damit zusammenhängende Schwinden oder die Bildsamkeit, d. h. die Fähigkeit des Thones, mit einer gewissen Menge Wasser jede ihm gegebene und bleibende Form anzunehmen, diese heute noch völlig räthselhafte Erscheinung, gehört zu den wissenschaftlich und praktisch ebenso wichtigen, wie höchst werthvollen Eigenschaften der Thone, welche, etwa mit Ausnahme einiger wasserhaltigen Magnesiasilicate, kein Silicat in dem Grade theilt. Die Plasticität [2]) ist ein den Thonen in sehr verschiedenem Grade zukommendes Vermögen, das beeinträchtigt wird durch fremdartige Beimengungen und welches durch Glühen vollständig verloren geht[3]). Die Plasticität, wie sie die nütz-

1) C. Bischof, Sprechsaal 1879 Nr. 32 p. 281.

2) So überaus schätzenswerth die Plasticität als ein Hauptbedingniss zum Formen, besonders bei feineren Gegenständen, ist, so bietet dieselbe doch, wenn sie in sehr hohem Grade vorhanden, grosse Schwierigkeiten und Uebelstände dar, die überwunden werden müssen. Eine zu plastische Masse trocknet schwer und ungleichmässig. Die daraus angefertigten Gegenstände verändern beim Trocknen leicht ihre Form, verziehen sich und reissen. Die Nachtheile treten später beim Brennen noch mehr hervor.

3) Versetzt man bekanntlich einen Thon statt mit Wasser mit Glycerin, so trocknet er nicht an der Luft und behält seine Plasticität, andere Flüssigkeiten machen ihn nicht plastisch. Nach Biedermann behalten die Thone

lichste Eigenschaft der Thone, so ist sie auch zugleich die eigenthümlichste und charakteristischste, welche gewissermaassen dieselbe Rolle spielt, wie bei den Metallen die Hämmerbarkeit, oder beim Glase die so fügsame Erweichbarkeit im Feuer oder unter sonstigen Gebrauchsmitteln z. B. der Siegellack bei einer gewissen Erwärmung. Hinsichtlich der Plasticität der Thone ist zu unterscheiden zwischen deren Cohäsions- und Adhäsionsvermögen. Es giebt Thone, welche man bei grosser Plasticität in den Händen kneten kann ohne ein erhebliches Anhaften, während andere mehr schmierig beim Durchkneten die Hände in lästiger Weise beschmutzen. Bei ersteren ist das Cohäsionsvermögen ein grosses, dagegen bei letztern ist die Adhäsion grösser als die Cohäsion. Die Plasticität und Schwindungsfähigkeit der Thone ist unstreitig dem wasserhaltigen Thonerdesilicate im Thone zuzumessen und nimmt sie jedenfalls mit der Verwitterung, auch mechanischen Zertheilung, wie mit längerem Einweichen in Wasser und damit herbeigeführtem, mehr aufgequollenem Zustande, sowie der Bildung von schleimiger organischer Materie und vielleicht der von Thonerdehydrat zu. Lässt sich der Zustand genau beschreiben und kennt man die Bedingungen seiner Aeusserung und wol die begünstigenden Umstände für die Plasticität und sind auch Versuche einer mechanischen Erklärungsweise aus der Beschaffenheit der kleinsten Thontheilchen gemacht worden[1], so lässt sich im Grunde genommen nicht verkennen, dass über die eigentliche Ursache und deren Gesetzmässigkeit die Wissenschaft bis jetzt noch keinen Aufschluss gebracht hat. Die Erklärung des Plasticitätsbegriffes fehlt noch, sowie des Vorgangs bei dem Plasticitäteintritt. In einigen Punkten analoge Erscheinungen bietet das Thonerdehydrat, wie das Kieselsäurehydrat dar, welche jene Aggregatform anzunehmen vermögen, die wir gallertartig oder gelatinös nennen und womit diese Verbindungen

---

die Fähigkeit plastisch zu werden bis zu einer Temperatur von 415° (schmelzendes Zink); bei eben beginnender Rothglut schwindet die Fähigkeit mit dem Verlust an chemisch gebundenem Wasser.

1) Aron hat in seiner Arbeit über Plasticität und Schwindung, deren Ursache mit der Kugelgestalt der kleinsten Theilchen des Thones zu erklären gesucht. Diese Kügelchen sind von Biedermann und Herzfeld sowie auch von Anderen bei einer ganzen Anzahl mikroskopisch untersuchter Thone nicht wieder gefunden worden, hingegen aber gut begrenzte krystallinische Formen, die bald mehr, bald weniger zerbrochen erscheinen, je nach dem Wege, den die Thone bis zu ihrer gegenwärtigen Lagerstätte zurückgelegt. Nicht unwahrscheinlich hält Biedermann die Menge dieser Krystalle dem Grade der Plasticität proportional. Biedermann sieht daher in seiner neuesten, sehr interessanten Abhandlung über die Plasticität dieselbe in Variationen in der Cohäsions- und Adhäsionskraft und bringt sie unter Newton's Gesetz, wonach die Anziehungen zweier Körper im geraden Verhältniss zur Masse und im umgekehrten quadratischen der Entfernung zu einander stehen. Die verschiedenen physikalischen Eigenschaften beruhen auf Verschiedenheit in der Anziehungskraft der Moleküle gemäss den Entfernungen, in welchen sie sich von einander befinden. Diese allgemeine Erklärungsweise verlangt jedoch noch die Beantwortung einer Menge von Untersuchungen, deren erschöpfende Erledigung durch denselben Forscher wir noch entgegen zu sehen haben.

die Fähigkeit erlangen, eine sehr grosse Menge Wasser aufzunehmen, ausserordentlich aufzuquellen und damit sandige oder erdige Pulver in reichlichster Menge einzuhüllen oder zu binden. Entfernt man dieses Wasser durch Trocknen, so schrumpft die früher kleisterartige Masse zusammen. Es tritt dann das Schwinden ein. Sowol beim Trocknen des Thones an der Luft als auch beim Brennen [1]) rücken die Thontheilchen einander näher, und werden auch die begleitenden Gemengtheile zugleich mit zusammengezogen. Es erfolgt damit eine Vermehrung der Dichtigkeit und eine Verkleinerung der Oberfläche, der Cogacität, des Inhaltes. So verschieden, d. h. stärker oder schwächer die Plasticität und Schwindung der Thone, so verschieden ist auch deren Wasseraufnahmefähigkeit. Diese drei Eigenschaften, kurzweg zusammenfassend, und je nachdem sie in bedeutendem oder geringfügigem Grade auftreten, bezeichnet die Praxis mit den beiden Worten: fett und mager. Man unterscheidet zwischen den hinsichtlich der technischen Behandlung ausserordentlich gegensätzlichen beiden Arten von Thonen den „fetten und magern". Als fett werden bezeichnet die im hohen Grade formbaren oder ebenso bedeutend bindenden Thone. Dieselben zeigen meist geglättete, glänzende Ablösungen oder Eindrücke, schneiden sich mit fettig glänzender, seifiger Schnittfläche, sind getrocknet recht hart, aber mit Wasser angemacht schlüpfrig und stark anklebend. Sie lassen sich ausziehen ohne sofort abzureissen und biegen ohne zu bersten; ja in einem gewissen Zustande der Steifigkeit kann man sie wie ein Metall austreiben und auswalzen. Dieselben vermögen reichlich Wasser zu binden, sowie eine grosse Menge von Magerungsmitteln, z. B. Sand. Die fetten Thone werden mit einer bestimmten Wasseraufnahme steif, welchen Zustand man in der Praxis mit Wassersteife bezeichnet und worüber hinaus weiter hinzugethanes Wasser sie nur schwierig aufnehmen. Sie besitzen ein grosses Cohäsionsvermögen. Ein fetter Thon lässt sich ferner gewissermaassen poliren und nimmt Glanz an, welcher bleibend erhalten wird, wenn man den Thon einem geeigneten Feuer aussetzt, eine in der Thonindustrie benutzte Erscheinung. Beiläufig bemerkt sind die fettesten oder bindendsten Thone *alle dunkel* gefärbt in Folge einer gewissen oder reicheren Beimengung an organischer Substanz, welcher somit ein Antheil an der Erhöhung des Bindevermögens zuzuschreiben sein dürfte. Hingegen sind die magern, wenig bildsamen Thone von mattem Ansehen, mürbe und bröckelig, fühlen sich häufig rauh an und reissen alsbald ab. Angemacht sind sie krümelig und kurz. Sie sind zur jedweden Wasseraufnahme sehr bereitwillig, werden aber damit immer weicher und weicher, sowie schmierig. Ihr Adhäsionsvermögen ist ein grösseres. —

B. Condy [2]) (in Battersea) liess sich ein Verfahren der Behandlung von Thon zur Entfernung des Eisens patentiren (E. P. Nr. 4618 v. 6. Dec. 1877). Das Eisen pflegt im Thon gewöhnlich in

---

1) Dieses Schwinden, je nachdem es ein mehr dichtes und loses, ist für den Fabrikanten hochfeuerfester Erzeugnisse von grösstem Interesse.

2) B. Condy, Chem. Zeit. 1879 Nr. 3 p. 32.

der Form des Oxyds, des Hydroxyds, als kieselsaures Oxydul oder als Titaneisen vorhanden zu sein, welche Verbindungen in verdünnten Säuren schwer löslich sind. Wendet man erhitzte concentrirte Säure an, so löst sich der Thon ebenfalls und eine Trennung des Eisens vom Thon ist daher nur dadurch möglich, dass man die Eisenverbindung erst durch Reduktion in leicht lösliches Oxydul überführt, ehe man Säure zur Extraktion verwendet, oder dass man Eisen und Thon in Verbindungen überführt, wo der Thon in Wasser löslich, das Eisen hingegen unlöslich ist. Als reducirende Agentien verwendet man Schwefelnatrium oder ein anderes alkalisches Sulfid und erhitzt den Thon damit in einem geschlossenen Ofen. Oder man behandelt den Thon in nassem Zustand mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien, kalt oder warm, mit oder ohne Druck. Statt im ersten Falle direkt Schwefelalkalien zu verwenden, kann man den Thon auch mit Sulfaten von Alkalien oder Kalk und Kohle in einem geschlossenen Raum bis zu der Temperatur erhitzen, die erforderlich ist, um die Sulfate in Sulfide überzuführen. Die Masse besteht nun nach dem Erhitzen aus Sulfo-Aluminat von Natrium oder Kalium und Schwefeleisen. Bei Behandlung mit Wasser löst sich die Thonerdeverbindung, während das Schwefeleisen ungelöst zurückbleibt. Durch Behandlung mit Kohlensäure oder Essigsäure wird aus dem Sulfo-Aluminat von Kali oder Natron unter Entweichen von Schwefelwasserstoff die Thonerde in reinem Zustand abgeschieden. Um die Thonerde nicht in eine Schwefelverbindung überzuführen, sondern nur das Eisen löslich zu machen, wendet man als reducirende Agentien Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff an, die man durch den in einem geschlossenen Gefäss enthaltenen, erhitzten Thon leitet. Daraufhin erhitzt man den Thon mit verdünnter Salzsäure und trennt das gelöste Eisen durch längeres Filtriren von der Thonerde. —

C. Bischof[1]) führte eine pyrometrische Untersuchung eines Lehms aus aus einer alten römischen Waldschmiede in der Salburg bei Homburg a. d. Höhe. Auf Veranlassung des Obersten v. Cohausen untersuchte der Verf. den in Rede stehenden Lehm, dessen sich die Römer in neuerdings aufgedeckten Schmelz-Oefen der berühmten römischen Taunusfestung der Salburg, zur Herstellung ihrer überschmiedeten Rohluppen, bedient haben. Der das innere Futter des Ofens bildende Lehm ist gelb, theils etwas röthlich und finden sich darin vereinzelte gröbere Theile (deutlich erkennbare Quarzittrümmer) eingemengt. Die Quarzitstückchen sind fast durchweg abgerundet und erscheinen berindet, wie auch theils mit verwitterten Flächen, während regelmässige und kantige selten sind. Die Grösse der gröbern Theile wechselt von der eines Pfefferkorns bis zu der einer Bohne und selbst der einer Haselnuss. Auch kommen darunter kleine, aber reine Quarztrümmer vor. Zerdrückt man die meist wenig harte Lehmmasse durch gelinde Stösse in einer Reibschaale und zerreibt sie schliesslich mit den

1) C. Bischof, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 10 p. 77.

Fingern auf einem Siebe, so wurden in 15 Grm. 1,005 Grm. = 6,7 Proc. gröbere Theile gefunden. Durch Einweichen in Wasser oder Schlämmen ist keine Sonderung zu bewirken. In Bezug auf Härte der Masse lässt sich unterscheiden sehr schwach, schwach und stärker gebrannte. Erstere ist nicht viel härter als getrockneter Lehm, doch zerfällt sie im Wasser nicht mehr. Bei dem stärker gebrannten Lehm erscheinen die einzelnen Körner durch Eisentheilchen fester cementirt. Die Glühbestimmungen wurden a) mit der schwächer, sowie b) der stärker gebrannten Masse vorgenommen. Erhitzt man a und b annähernd bis zur Schmelzhitze des Silbers, circa 1000 ° C., so ist a sowol als b ungeschmolzen. In der äusserlich braunrothen, körnigen Masse zeigen sich nur einige Eisentröpfchen. Wird der Hitzgrad ein wenig höher gesteigert, so ist die Form noch erhalten. Es tritt aber ein braunrother, leise glänzender Ueberzug auf. Bruch weiss, bimsteinartig. Bei b ist die braunrothe Rinde sichtlich eine stärkere. Treibt man die Erhitzung noch ein wenig höher, so hat sich die Form noch ebenso erhalten, aber eine lebhaft glänzende, braune Glasur überzieht die Proben. Bei b ist die Glasur dicker, glatter und reiner. Wird endlich noch etwas weiter gegangen bis zu einer Temperatur von 1200° C., so schmilzt das Material tropfenförmig zusammen zu einer braunglasirten Masse. Dagegen verhält sich ein frisch entnommener Lehm von Dreimühlenborn in der Nähe der Salburg, welcher ein hellgelbes Material bildet mit gröbern unreinen, theils aber auch sehr reinen Quarztrümmern und deren Menge 9,6 Proc. beträgt, in derselben Temperatur folgendermaassen: Die Form ist noch völlig erhalten. Es zeigen sich nur einzelne Schlackentröpfchen, und lässt der Bruch eine schmelzartige Verkittung erkennen. Wird zuletzt der Hitzgrad bis zur controlirten Schmelzhitze des Gusseisens gesteigert, so ist der fragliche Lehm fast gänzlich zerflossen zu einem theils grünlichen Glase; dagegen ist bei der bezeichneten Probe des dortigen Lehmbodens die Form desselben noch erkennbar, wenn auch eine starke Glasirung sich zeigt und der Bruch löcherig-höhlig ist. Der untersuchte Lehm, welcher bald dunkelgelb, bald etwas röthlich gefärbt und bald loser, bald fester zusammengebacken erscheint — enthält gröbere und zwar meist deutlich *abgerundete* und *berindete* Quarzittrümmer von verschiedener Grösse beigemengt. Die gröbern Theile überhaupt betragen nach einer Bestimmung 6,7 Proc., eine solche geringe Menge, dass deren *absichtliche* Beimengung sehr unwahrscheinlich erscheint, wenn man auch davon absieht, dass dieselben weit vorherrschend im *rohen Naturzustande* sich befinden. Das Material stellt sich pyrometrisch gleich mit einem guten, natürlichen Lehm, doch erreicht es die schwerstschmelzbaren darunter nicht. So ist z. B. der Lehm vom Dreimühlenborn wesentlich schwerer schmelzbar, welche Beschaffenheit er dem in grösserer Menge und theils rein beigemengten Quarztrümmern verdanken dürfte. Höchst naheliegend hat man sich bei der Anlage der früheren Schmelzstätten einfach eines Lehms bedient, wie er gerade mit Steintrümmern untermischt vorkommt, in diesem besondern Falle mit dem dort reichlich ver-

breiteten Quarzit, ohne heutige Hülfsmittel oder eine weitere Kunst zu dessen Aufbesserung zu Rathe zu ziehen, geschweige dass man nach eigentlich feuerfesten Thonen sich umgesehen hätte. Wollte man etwa, wenn auch sehr unwahrscheinlich, die Quarzitstückchen, und dann am ersten noch die gröbsten, für in rationeller Weise hinzugesetzt halten, so hat man jedenfalls dieselben schlechthin genommen, wie sie irgend eine vorhandene Ablagerung in der Nähe, sei es in einem Bache oder auf dem Erdreiche, bot. Sieht man aber von dieser letztern wenig haltbaren Annahme einer künstlichen Zumischung ab, so dürften schliesslich wir es nur mit der Anwendung gewöhnlichen und unversetzten Ziegellehms zu thun haben, wie ihn heute jeder Ziegelbrenner, der nur darauf sieht, dass das Material nicht gerade allzuleicht schmelzbar, benutzen würde. Der Schmelzhitze des Gusseisens hätte der vorliegende Lehm keinenfalls genügenden Widerstand gewähren können. —

Ueber die Färbung von Thonen hat Lindhorst[1]) Versuche angestellt. Verschiedene Thone (dem mergeligen Thon wurde der kohlensaure Kalk vorher durch verdünnte Salzsäure entzogen) wurden mit concentrirter Salzsäure aufgekocht. Diese Thone, welche im ursprünglichen Zustande alle rothbrennend waren, zeigen nach der Entfernung des Eisenoxyds resp. Hydrats eine weisse Brandfarbe. Dann wurde auf die umgekehrte Art und Weise vorgegangen, indem sich weissbrennenden Thonen Eisenoxyd zugemischt wurde. (Durch Eisenchlorid und einer äquivalenten Menge von Kreide.) Das gebildete Chlorcalcium wurde durch wiederholtes Decantiren entfernt. Es ergab sich: die durch das Brennen hervorgerufene rothe Farbe der Thone lässt sich auch künstlich bei hochweissbrennenden Thonen erzeugen. Bedingungen für das Gelingen sind: Zugrundelegung eines sich hochweissbrennenden Thones, dessen Substanz gleich zusammengesetzt ist mit dem, der sich gefärbt natürlich findet, und Zusatz einer Menge Eisenoxydhydrat, welche der nicht als Silicat vorhandenen in jenem Thone entspricht. Andere Metalloxydniederschläge zeigten sich ebenfalls zur Thonfärbung geeignet. — Ueber die Verwendbarkeit von Steinkohlenschiefern macht E. Richters[2]) (in Waldenburg) folgende Mittheilung. Die milden und fettigen Schiefer zerfallen bald im Wasser und geben einen sehr wenig plastischen Brei. Die steinigen Schiefer ändern selbst bei lang anhaltender Behandlung ihren derben Charakter nicht, zeigen aber eine grössere Plasticität beim Brennen. In niedern Temperaturen erbrannt zeigen die aus Schieferthon hergestellten Ziegel sich sehr mürbe und leicht zerreiblich. In der Hitze des Chamottofens geben sie feste, theils schon geschmolzene und daher zusammengebackene

---

1) Lindhorst, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 14 p. 117; Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 2 p. 257; Dingl. Journ. 233 p. 470.

2) E. Richters, Journ. für Bauhandwerker 1879; Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln 1879 XV Heft 2 p. 252; Stegmann's Zeitschrift für die ges. Thonwaarenindustrie 1879 Nr. 8 p. 180.

Steine. Die Fabrikation brauchbarer Ziegel aus Schiefer hängt von der Erfüllung nachstehender Bedingungen ab: 1) Mitbenutzung der festen und steinigen Schiefer (wegen deren grösserer Plasticität). 2) Vorherige Zerkleinerung der festen Schiefer auf mechanischem Wege, da dieselbe durch blosses Einsumpfen nicht zu erreichen ist. 3) Zweckmässige und sorgfältige Regulirung der Temperatur der Brennöfen, die höher sein muss, als die der gewöhnlichen Ziegelöfen. — Im Anschluss an die früheren Mittheilungen [1]) berichtet C. Bischof [2]) über ein neues Bauxitvorkommen bei Kleinsteinheim im Kreise Offenbach am linken Mainufer. Eine Durchschnittsprobe dieses Bauxites, wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt des Dolerits, war nach dem Trocknen bei 120 ° folgendermaassen zusammengesetzt:

Thonerde	56,02
Kieselsäure	10,97
Eisenoxyd	6,19
Glühverlust	26,42
	99,60

Kalk und Magnesia fehlen, Phosphorsäure ist nur in Spuren vorhanden und die Kieselsäure enthält Titansäure. In Platinschmelzhitze hält sich dieser Bauxit vollständig. —

H. Seger [3]) ermittelte die Zusammensetzung einiger Massen für feines weisses Steingut aus vier Porcellanfabriken, welche wegen ihres grossen Betriebes und ihrer vorzüglichen Produkte als tonangebend bezeichnet werden müssen. Die mit A und B bezeichneten Massen werden in zwei französischen Fabriken verarbeitet, die Massen C und D in einer belgischen, und zwar die erstere für feine, letztere für gewöhnlichere Waare, während die Masse E aus einer deutschen Porcellanfabrik stammt. Die Analyse ergab die (Seite 602) tabellarisch zusammengestellten Resultate. Bemerkenswerth ist zunächst die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Thonsubstanz dieser verschiedenen Massen mit den früher von dem Verf. untersuchten plastischen Thonen [4]). Die sogenannte rationelle Analyse giebt ferner hiernach für den Gehalt an Quarz und Feldspath, sowie für die Menge der Thonsubstanz feste Anhaltspunkte, nicht aber für den Grad der Plasticität derselben. Man wird daher bei Zugrundelegung der rationellen Analyse für die Zusammensetzung von Massen zur Feststellung des Verhältnisses zwischen Kaolin und plastischem Thon immer noch empirische Versuche anzustellen haben, um den gewünschten Grad der Bildsamkeit zu erhalten. Diese Versuche werden aber sehr vereinfacht, da man leicht den Gehalt an Quarz und Feldspath

1) Jahresbericht 1878 p. 505 und 506.

2) C. Bischof, Töpfer-und Ziegler-Zeit. 1878 p. 395; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 21 p. 188; Dingl. Journ. 233 p. 465.

3) H. Seger, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 90 p. 70; Dingl. Journ. 233 p. 468.

4) Jahresbericht 1878 p. 619.

Bestandtheile	Gesammt A	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Durch Schwefelsäure zersetzbar (auf100umgerechnet)	Gesammt B	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Durch Schwefelsäure zersetzbar (auf100umgerechnet)	Gesammt C	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Durch Schwefelsäure zersetzbar (auf100umgerechnet)	Gesammt D	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Durch Schwefelsäure zersetzbar (auf100umgerechnet)	Gesammt E	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Durch Schwefelsäure zersetzbar (auf100umgerechnet)
Kieselsäure .	61,71	29,87	47,00	67,45	43,24	45,56	65,92	37,87	47,89	61,70	29,97	46,13	64,25	40,79	45,39
Thonerde . .	26,69	1,39	37,35	21,59	1,89	37,07	23,32	2,14	36,00	27,01	0,74	38,17	21,46	1,78	38,03
Eisenoxyd . .	1,14	0	1,68	0,59	0	1,11	0,59	0	1,01	0,61	0	0,89	0,54	0	1,04
Kalk . . .	Spur	0	Spur	0	0	0	Spur	0	Spur	0,65	0	0,94	2,38	(2,38)	0
Magnesia . .	0,06	0	0,09	0,51	0	0,99	0,22	0	0,38	0,25	0	0,36	Spur	0	0
Kali . . .	1,30	1,01	0,42	1,92	1,26	1,24	1,48	1,43	1,11	1,32	0,50	2,16	1,97	1,09	3,69
Natron . . .	—	—	—	0,24	—	0,45	0,60	—		0,67	—		1,03	0	
Kohlensäure .	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,99	(1,99)	0
Wasser, org. Subst.	9,24	0	13,64	7,23	0	13,61	7,24	0	12,37	8,11	0	11,77	6,12	0	11,30
	100,14	32,27	100,18	99,53	46,39	100,03	99,37	41,44	99,76	100,32	31,21	100,42	99,74	43,66	99,98
Thonsubstanz .		67,73			53,61			58,56			68,79			51,97	
Quarzpulver .		24,63			36,66			30,36			27,38			34,50	
Feldspath . .		7,64			9,73			11,08			3,83			9,16	
Kohlens. Kalk		0			0			0			0			4,37	

Die Masse A wird nur durch Zusammenschlämmen und Sieben der Rohmaterialien, wie sie die Natur liefert, gewonnen. Sie besteht aus dem an Feldspathresten reichen geschlämmten Kaolin von St. Yrieix, einem fetten und einem feinsandigen Thon; ein Zusatz von Feldspath als solchem oder gemahlener Kieselsäure als Quarz, Flint oder Sand findet nicht statt. Für die Masse B dienen Kaolin und plastischer Thon unbekannten französischen Ursprungs, die einen Zusatz von gemahlenem norwegischen Feldspath und von reinem Quarzsand erhalten. Für die Massen C und D wird englischer Kaolin *(China-clay)*, plastischer Thon aus Belgien, gemahlener englischer *Cornishstone* und Feuerstein von Dieppe verwendet. Der Unterschied der Massen besteht darin, dass die erstere reicher an Kaolin und *Cornishstone*, die zweite reicher an plastischem Thon ist. Die Rohmaterialien für die Masse E sind dem Verfasser nach ihrem Ursprung zum Theil unbekannt. Das aus den Massen dargestellte Biscuit ist bei allen reinweiss und mit Ausnahme der Masse A, welche am wenigsten widerstandsfähig erscheint, mit einer Stahlklinge nicht angreifbar. Die Masse B scheint unter den übrigen die härteste und klingendste zu sein.

unverändert halten kann, während man bei dem wechselnden Gehalt der Thone an diesen Stoffen durch einen einfachen Ersatz von plastischem Thon für Kaolin und umgekehrt in dem Versatz zu gleicher Zeit die übrigen Verhältnisse verschiebt, ohne den Grad dieser Veränderung zu kennen. —

Die Ziegelmaschine von Boulet[1]) hat im Wesentlichen folgendes Eigenartige. Es sind bei ihr drei Theile combinirt, nämlich ein grosses Walzwerk zum Zerkleinern des frisch gegrabenen Thons, ein Thonschneider und eine Walzenpresse mit Mundstück und Abschneider. Die Maschine soll jede Art Rohmaterial verarbeiten und soll Ersparniss an Handarbeit liefern. Zwei Personen sollen in 10 Stunden 10—15 Mille Ziegel herstellen. Eine Spindelpresse gestattet, auf den zu pressenden Gegenstand beliebig oft Druck auszuüben. Es ist ferner ein doppeltes Walzwerk zur Bearbeitung roher Ziegelerde vorhanden. Die oberen Walzen sind glatt und dienen zur Zerkleinerung; die unteren Walzen sind conisch und in der Richtung des Umfanges gefurcht. Das durchpassirende Material wird gequetscht und gleichzeitig zerrissen. Bei der Stempelpresse für Verblendsteine, Dachziegel etc. wird der verticale Stempel durch eine unrunde Scheibe derart bewegt, dass er nach einander auf dasselbe Objekt 3 Pressungen ausübt. Eine andere Ziegelmaschine ist die von Boethon[2]). Bei der Thonschneiderpresse ist der Thonschneider mit einer Vorrichtung zum Reinigen der Ziegelerde von Steinen, Mergelknollen etc. versehen. Die Nachpresse für Verblendsteine bietet den Vortheil, dass sie, auf Rollen ruhend, leicht an den Trockenschuppen entlang gefahren werden kann; und endlich die Falzziegelpresse kann beliebig mittelst Hand- oder Dampfkraft betrieben werden. Sie hat zwei Formen, in deren einer die Pressung erfolgt, während die andere den gepressten Falzziegel abgiebt. — Bourry[3]) erstattete einen ausführlichen Bericht über die Ziegelmaschinen auf der Ausstellung in Paris 1878. — Al. Allemand und Jul. Mart. Fleury[4]) (in Paris) liessen sich (D. R. P. Nr. 7238) Verbesserungen an der Ziegelpresse patentiren. — C. Schlickeysen[5]) construirte eine Ziegelnachpresse. — Gebr. Sachsenberg[6]) construirten eine Presse zur Herstellung von Thonröhren mit angepressten Muffen, Bernhardi Sohn[7]) (G. E. Dränert) eine Ziegelsteinpresse (D. R. P. Nr. 3090). —

---

1) Boulet, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 10 p. 75; Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 2 p. 253.

2) Boethon, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 14 p. 107; Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 2 p. 253.

3) Bourry, Notizbl. des deutschen Ver. für Fabrikation von Ziegeln etc. 1878 XIV Heft 4 p. 351.

4) Al. Allemand und Jul. Mart. Fleury, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 42 p. 391.

5) C. Schlickeysen, Dingl. Journ. 234 p. 285.

6) Gebr. Sachsenberg, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 44 p. 352.

7) Dingl. Journ. 234 p. 102.

W. Olschewsky[1]) veröffentlichte eine eingehende kritische Arbeit über Falzziegel und deren Prüfung. Die stellenweise polemisirende Abhandlung ist nicht gut im kurzen Auszuge wiederzugeben.

F. Schott (in Heidelberg) und Nagel und Kämp (in Hamburg)[2]) liessen sich einen vertikalen Trockenofen patentiren (D. R. P. Nr. 4727). Der Trockenofen soll im Allgemeinen dazu dienen, feuchte, oft in Steinformat gebrachte Materialien, im besonderen diejenigen der Ziegel-, Kalk- und Cementfabrikation so weit zu trocknen, dass diese Materialien alsdann unmittelbar in Brennöfen eingesetzt werden können. Die Neuerung bei Construktion dieses Ofens besteht darin, dass die zu trocknende Masse unmittelbar den Heizgasen exponirt und der Richtung der Heizgase direkt entgegengeführt wird. Während die Heizgase im Trockenofen vertikal aufsteigen, wird die zu trocknende Masse oben in den Ofen eingeführt, und nachdem sie mehr oder weniger gesenkt, dem Feuerherd also genähert wurde, am unteren Theile des Ofens in getrocknetem Zustande abgeführt. In den meisten Fällen wird es vortheilhaft sein, wenn jeder einzelne Ofen seinen eigenen Verbrennungsrost erhält, aber die Bauart des Ofens gestattet ohne Nachtheile die Verwendung beliebiger Heizgase, z. B. derjenigen von Cementöfen und anderen Brennöfen, Glühöfen etc., oder eine Heizung mit Generatorgasen. Die Heizgase, mögen sie auf dem Rost des Ofens sich bilden oder von einer entfernten Quelle hergeleitet werden, durchströmen den gesammten mit der zu trocknenden Masse gefüllten Ofenraum, indem sie ihren Weg durch die bei Aufstellung der horizontal geschichteten Trockenmasse offen gelassenen Zwischenräume suchen und verlassen den Ofen am oberen Theil, wo sie eventuell noch zum Heizen von Darrplatten etc. benutzt werden können. Das zu trocknende Material gelangt durch eine verschliessbare Oeffnung oben in den Trockenofen und wird durch die untere ebenfalls verschliessbare Oeffnung aus dem Ofen entfernt. Auf dem Wege wird es successive und so rasch oder langsam den Heizgasen entgegengeführt und damit niedergebracht, wie es zur Erzielung genügend trockener Waare in jedem einzelnen Falle vortheilhaft oder geboten ist. Man hat es vollständig in der Hand durch ein Aufeinanderthürmen von mehr oder weniger Schichten, durch ein stärkeres oder schwächeres Feuer, sowie durch rascheres oder langsameres Senken der einzelnen Schichten den Trockenprocess den jedesmaligen Ansprüchen und Bedürfnissen anzupassen, kann also auch verhüten, dass die Waare unter zu raschem Trocknen leidet und dadurch rissig wird. Die mechanischen Einrichtungen zum Aus- und Einbringen der Masse, zum Aufschichten derselben im Ofen und allmäligem Senken können in mehrfacher Weise angeordnet werden. Bezüglich der Details sei auf die Abhandlung verwiesen. —

1) W. Olschewsky, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 10, 11, 13 und 14; Notizbl. des deutschen Vereins für Ziegelfabrikation 1879 XV Heft 2 p. 255.

2) F. Schott u. s. w., Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 29 p. 234.

C. William Siemens[1]) (in London) liess sich einen ringförmigen Regenerativofen zum Brennen von Ziegeln etc. mit beweglicher Sohle patentiren (D. R. P. Nr. 4412 v. 14. Juli 1878). Der Ofen (Fig. 45 und 46) ist von ringförmiger Gestalt, und seine Sohle ist im Wesentlichen eine ringförmige Tafel *a*, mit Rädern *b* versehen,

Fig. 45.

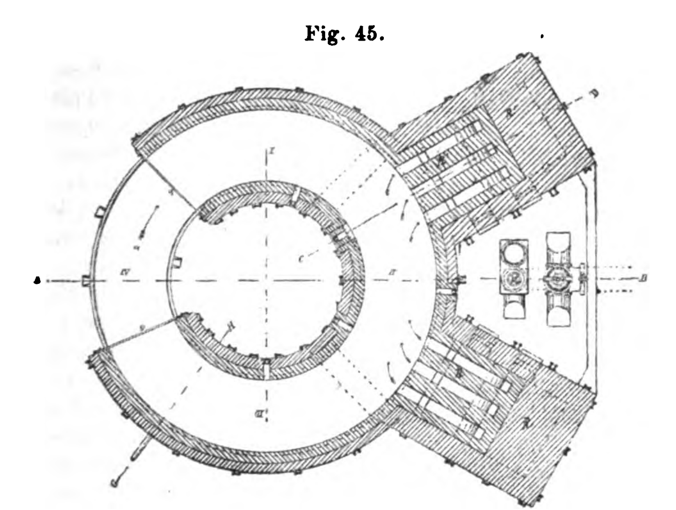
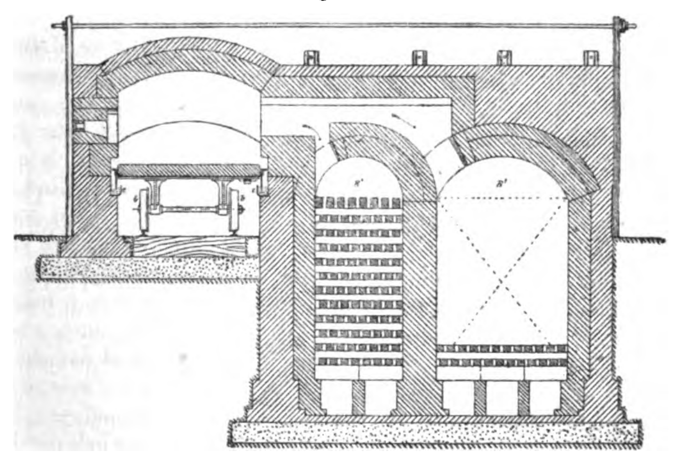


Fig. 46.



welche auf Schienen in einem Kreise laufen. Bewegt wird diese Tafel *a* mit der Hand oder durch Maschinenkraft vermittelst eines Zahnrades *d*,

1) C. William Siemens, Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 1 p. 121.

welches in einem an der Tafel befestigten Zahnkranz eingreift. Damit die beweglichen Theile nicht von der Hitze leiden, ist die Tafel mit feuerfesten Materialien bedeckt und an beiden Seiten mit einem Sandverschluss *e* versehen. Die ringförmige Anordnung des Ofens und der Tafel besitzt den Vorzug, dass die Tafel während ihres ganzen Umlaufes benutzt wird, während eine gerade Tafel nach dem Durchgange durch den Ofen wieder in ihre erste Stellung gebracht werden muss, was nutzlose Arbeit verursacht und eine einfache Anordnung der Bewegung der Tafel erschwert. Der Ofen zerfällt in drei Abtheilungen, einen Vorwärmer I, in dem die Gegenstände langsam erhitzt werden, einen Brennraum II, wo dieselben der Einwirkung der Flamme ausgesetzt sind, und einen dritten Raum III, wo sich die Gegenstände abkühlen. Das Gewölbe des Ofens und die Seitenmauern bilden keinen vollständig geschlossenen Ring, sondern lassen eine Stelle IV gegenüber dem Brennraum frei, so dass man ohne Mühe die Gegenstände auf die Tafel setzen bezw. dieselben entfernen kann. Die Höhe der Decke des Ofens über der Sohle ist am grössten im zweiten Raume II, welcher durch die Gasflamme erhitzt wird; nach beiden Enden hin nimmt dieselbe entweder allmälig oder stufenweise ab. Um den Wärmegrad im Ofen zu reguliren, sind eine Reihe von Oeffnungen *f* in der Decke des Vorwärme- und des Abkühlungsraumes angebracht und mit Regulirschiebern versehen. Zu demselben Zweck dienen die Thüren *g*, welche beide Enden der Kammer verschliessen und in ihrer Construktion nicht von den gewöhnlichen Ofenthüren abweichen. Die vier Regeneratorkammern *R R*, R^1 R^1 liegen nicht unmittelbar zusammen, wie in den gewöhnlichen Regenerativ-Gasöfen, sondern werden in zwei Gruppen von je einem Luft- und einem Gasregenerator gebaut und nehmen die Wechselklappen zwischen sich, wie aus Fig. 45 hervorgeht. Dieser Ofen wird in folgender Weise benutzt. Die zu brennenden Gegenstände werden auf die Tafel gesetzt, wo dieselbe zugänglich ist, Abtheilung IV. Dann wird dieselbe so weit gedreht, bis diese erste Beschickung in den Vorwärmeraum I eingetreten ist. Die Thüren *g* des Ofens werden dann geschlossen. Nachdem eine gewisse Zeit, welche sich nach der Natur der betreffenden Gegenstände richtet, verstrichen ist, wird eine neue Beschickung auf die Tafel gesetzt und weiter gedreht. Dadurch kommt die erste Beschickung in eine heissere Zone des Vorwärmeraumes und die zweite in die bisherige Stelle des ersten. In dieser Weise wird fortgefahren, die Tafel von Zeit zu Zeit einige Fuss weiter zu drehen. Die Längen der drei Abtheilungen des Ofens müssen in einem solchen Verhältnisse zu einander stehen, dass die Gegenstände in jeder eine angemessene Zeit verweilen. Zum Gelingen der Operationen ist es nothwendig, dass der Brennraum II des Ofens auf einer möglichst gleichmässigen Temperatur erhalten wird; um dies zu erleichtern, wird die Beschickung der Gaserzeuger in continuirlicher Weise bewirkt, so dass der Gasstrom möglichst regelmässig in den Ofen eintritt. Diese Art zu beschicken kann natürlich auch bei Gaserzeugern Anwendung

finden, welche Gasofen für andere Zwecke, als oben beschrieben, mit Gas versorgen. Wie gewöhnlich werden die Gaserzeuger in Gruppen von zweien oder vieren gebaut; die Kohlen werden jedoch nicht auf die schiefe Ebene an der Vorderseite des Gaserzeugers gebracht, sondern durch eine Oeffnung, welche sich in der Mitte des Gewölbes nahe der Hinterwand befindet, auf eine kegelförmige Fläche, die aus Mauerwerk oder aus Eisen hergestellt ist. Indem die Kohlen beim Herabfallen diese Fläche berühren, vertheilen sie sich gleichmässig über die Rostfläche. Sind die kegelförmigen Flächen aus Eisenblech verfertigt, so befestigt man dieselben vermittelst der Haken an der Mauer, so dass sie leicht entfernt und erneuert werden können. Im Uebrigen haben die Gaserzeuger die gewöhnliche Form von einem viereckigen Schachte, der unmittelbar über dem Roste etwas eingezogen ist. Die gewöhnlichen oder automatischen Füllvorrichtungen können in Verbindung mit dieser kegelförmigen Fläche benutzt werden. —

Otto Bock[1]) (in Braunschweig) erhielt ein Patent (D. R. P. Nr. 4222) auf einen continuirlichen Ofen zum Brennen von Verblendziegeln (und anderen Thonwaaren). Was man auch gegen die Anwendung der periodischen Ziegelbrennöfen geltend machen kann, die Thatsache ist doch nicht abzuleugnen, dass eben diese Oefen es sind, welche in ihren qualitativen Leistungen die auf billige Massenproduktion hinwirkenden continuirlichen Oefen um ein Beträchtliches überbieten. Wenn auf grossen Ziegeleien neben dem Ringofen etc. auch noch deutsche Oefen im Betriebe gehalten werden, so ist das nicht etwa ein Hängen am Alten, sondern die Würdigung des Umstandes, dass das Brennen von besseren Ziegelsteinen, wie z. B. Verblender, im Ringofen auch nicht annähernd mit der Sicherheit möglich ist wie im periodischen Ofen. Die Unsicherheit des Ringofenbetriebes gestattet es überhaupt nicht, solche von vornherein als Verblender fabricirte Ziegelsteine in diesem Ofen zu brennen, weil nur immer ein verhältnissmässig geringer Procentsatz derselben als Verblender aus dem Ofen kommt, während der Rest im günstigsten Falle nichts weiter als ein Hintermauerungsstein, im schlimmsten Falle aber, wenn Façonverblender fabricirt werden, noch nicht einmal so viel werth ist. Diese Verschiedenheiten in der qualitativen Leistung beider Ofensysteme erklären sich zum Theil durch das langsamere oder raschere Brennen im periodischen resp. im continuirlichen Ofen, dann aber, und meistens ausschlaggebend, durch den Gang der Verbrennung d. h. durch die Zusammensetzung der Feuerluft und die daraus resultirenden Wirkungen auf die Thone selbst. Während in den continuirlichen Oefen, speciell den Ring- und Kanalöfen etc. vorzugsweise eine oxydirende Feuerluft, hervorgerufen durch den nicht zu vermeidenden Luftüberschuss, wirksam ist, findet beim

1) Otto Bock, Stegmann's Zeitschrift für die ges. Thonwaarenindustrie 1879 Nr. 1 p. 10; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 7 p. 54; Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 2 p. 254; Dingl. Journ. 233 p. 463.

periodischen Ofen das Gegentheil statt: es kann der Construktion angemessen nur zeitweilig, wenn die Rosten abgebrannt sind, ein Ueberschuss von Luft vorhanden sein, während beim Befeuern und lange danach die Feuerluft eine reducirende ist: ein wechselndes Verhältniss, dessen Werth für das Brennen *gelber* Verblender von H. Seger[1]) als unumgänglich nothwendig dargelegt worden ist. Diesen Vorzügen der periodischen Oefen gegenüber steht der Nachtheil des enormen Kohlenverbrauchs. Es dürfe aber nicht verkannt werden, dass die periodischen Ziegelöfen zu den vernachlässigtsten Gegenständen der Feuerungstechnik zählen, dass der continuirliche Ofen sie fast ganz in den Hintergrund gedrängt hat, und dass es nicht so schwierig erscheint, hier wesentliche Verbesserungen einzuführen. Wenn es gelingt, die periodischen Oefen so zu verbessern, dass sie wohlfeiler brennen und sicherer funktioniren als seither, dann werden dieselben aus ihrer jetzt mit Unrecht ziemlich verrufenen Stellung wieder mehr in den Vordergrund treten, was um so mehr im Nutzen der Ziegelindustriellen liegt, als *in Zukunft* das Ziegeleigewerbe mehr den Weg der *billigen und schlechten Massenproduktion verlassen* und in der Erzeugung besserer Waaren seinen Vortheil suchen und finden wird. Als eine Verbesserung in der bezeichneten Richtung darf der von O. Bock[1]) construirte Ofen bezeichnet werden, der in nachstehenden Figuren im Längenschnitt (Fig. 47), im Grundriss (Fig. 48), in Giebelansicht und Schnitt durch die Verbindungs-

Fig. 47.

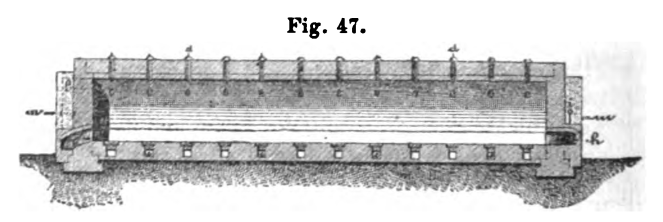
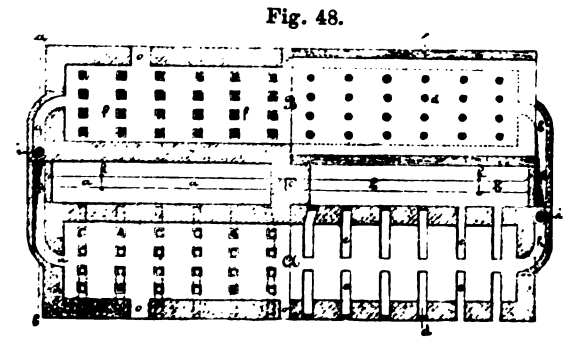


Fig. 48.



kanäle (Fig. 49) und im Durchschnitt (Fig. 50) dargestellt ist. Der Ofen besteht aus zwei gesonderten Abtheilungen A und B, von denen

1) Jahresbericht 1877 p. 532.

jeder einzeln überwölbt ist und durch die theilweise unterirdischen Kanäle oder Füchse *a* und *b* mit dem Schornstein *c* in Verbindung steht. Die Befeuerung des Ofens geschieht von oben durch die Heizlöcher *d*; die zur Verbrennung nöthige atmosphärische Luft wird durch die Kanäle *e* zugeführt. Diese Kanäle führen von aussen unter der Ofensohle zu je zwei Rosten *f*, die senkrecht unter den Heizlöchern angebracht sind. Von aussen sind diese Kanäle durch vorzumauernde Thüren verschliessbar, wodurch die Zufuhr der Verbrennungsluft regulirt wird. Ferner stehen die beiden gesonderten Oefen durch die Kanäle *g* und *h*, die sich von den Füchsen *a* und *b* absondern und mit den Glockenschiebern *i* versehen sind, mit einander in Verbindung. In den Füchsen *a* und *b*, die mit den einfachen Schiebern *k* regulirbar sind, münden die Schmauch- oder Dampfkanäle *l* ein, die mittelst der Schieber *m* verschliessbar sind. Am entgegengesetzten Ende der Oefen befinden sich die Oeffnungen *n* und auf den äusseren Längsseiten die Thüre *o*. Der Betrieb des Ofens geschieht in folgender Weise: Die eine Abtheilung, z. B. *A*, wird vollgesetzt mit den zu brennenden Verblendern oder sonstigen Thonwaaren, indem um die Rosten herum, die während des Einschiebens mit passenden Brettern bedeckt sind, Heizschächte senkrecht bis nahe unter die Heizlöcher aufgebaut werden. Wenn der Ofen gefüllt ist, werden die drei Einkarrethüren *o* und die Oeffnung *n* zugemauert, die Glockenschieber *i* hermetisch geschlossen und wird hiernach Schieber *k* im Fuchse *a* geöffnet. Das Anzünden geschieht mittelst leicht brennbaren Brennmaterials, welches auf den Rosten in den beiden Kanälen *e*, die der Oeffnung *n* am nächsten gelegen sind, aufgehäuft worden. Diese beiden Kanäle sind offen, während alle anderen verschlossen gehalten werden. So lange noch Feuchtigkeit vorhanden ist, wird der Schmauch- und Dampfkanal *l* auch offen gehalten und erst später wird er mittelst des Schiebers *m* verschlossen. Sobald das Feuer, welches durch Nachheizen von oben durch die Heizlöcher *d* im Gange gehalten wird, so kräftig geworden ist, dass die Steine über dem dritten Kanal anfangen zu glühen, wird auch hier geheizt und werden die vorgemauerten Kanalthüren in demselben theilweise geöffnet,

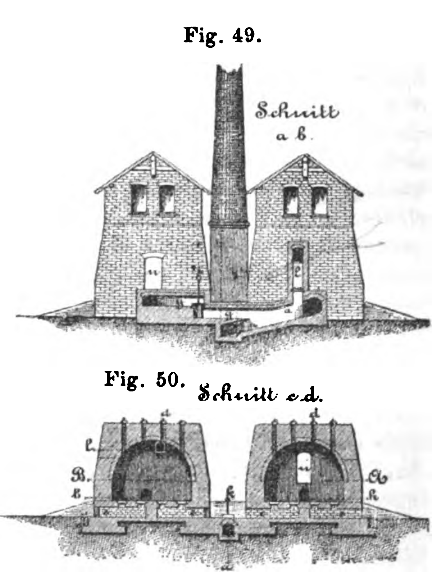


Fig. 49.

Fig. 50.

während der erste Kanal wieder zugemauert wird. Erst nachdem das Feuer beinahe bis nach dem entgegengesetzten Ende des Ofens gelangt ist, wird der Verbindungskanal *g*, zwischen dem brennenden Ofen *A* und dem zweiten *B*, welcher bis dahin beschickt und zugemauert sein muss, durch Ziehen des Glockenschiebers *i* geöffnet, der Schieber *k* im Kanale *a* geschlossen und im Kanale *b* geöffnet, so dass die Wärme jetzt die Abtheilung *B* durchströmen muss. Sobald die Ofenabtheilung *A* abgebrannt ist (in der angenommenen Ofengrösse von 24 Meter Länge ca. 10 Tage nach dem Anzünden), und zur Abkühlung gelangen kann, wird die Oeffnung *n* geöffnet und die noch vorhandene Wärme in die Abtheilung *B* eingezogen, um dort die Steine auszutrocknen und vorzuwärmen. Nachdem die Abtheilung *A* abgekühlt ist, wird der Glockenschieber *i* im Verbindungskanale hermetisch geschlossen und die Abtheilung *B* in derselben Weise angefeuert und ausgebrannt wie oben beschrieben. Während die Abtheilung *B* brennt, wird die andere ausgeschoben, gereinigt und wiederum beschickt. Ein wesentlicher Vorzug des beschriebenen Ofens anderen continuirlichen Oefen gegenüber scheint darin zu liegen, dass die Verbrennungsluft nicht durch den ganzen Querschnitt des Ofens geführt werden muss, sondern durch die regulirbaren Kanäle *e direkt* nach den Herden geleitet wird, so dass man durch Reguliren dieser Kanäle, durch grössere gleichzeitige Einführung von Brennmaterial und durch dem entsprechende Verkleinerung des Zuges nach Belieben eine sowol oxydirende wie auch reducirende Flamme herstellen und unterhalten kann. —

August Peipe[1]) liess sich Verbesserungsvorschläge an continuirlichen Ziegel-Brennöfen patentiren (D. R. P. Nr. 5777). Der in der Patentschrift abgebildete Ziegelofen stimmt in seinen allgemeinen Dispositionen mit dem gewöhnlichen Ringofen von länglich runder Grundfläche überein, jedoch sind die Vorrichtungen für die Ueberleitung der warmen Luft aus den kühlenden Abtheilungen, um sie zum Ausschmauchen zu verwenden, sowie die Abführung der Wasserdämpfe und der Rauchgase aus dem Ofen in mancher Beziehung abweichend von den gewöhnlichen Ausführungen der Ringöfen construirt. Für die Leitung der heissen, zum Trocknen und Abschmauchen frisch eingesetzter Steine zu verwendenden Luft befindet sich unter der Ofensohle ein ringförmiger, also in sich zurücklaufender Kanal, welcher in jeder Ofenkammer zwei nach Aussen führende Abzweigungen hat. Von diesen Zweigkanälen endigt der eine in der Einkarrthür ins Freie und steht ausserdem durch drei Oeffnungen in der Ofensohle mit dem Brennraum in Verbindung, der andere steigt in der äusseren Ofenwand auf, hat hier einen Ventilverschluss und mündet in dem oberen Theile des Ofengewölbes aus. Der oben mündende Zweigkanal dient zum Absaugen der heissen Luft in einer in Kühlung begriffenen Ofenkammer, der andere zur Einführung derselben in eine frisch besetzte. Die Ab-

1) August Peipe, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 30 p. 272.

führung des Schmauches aus der frisch besetzten, zwischen zwei Schiebern befindlichen Ofenkammer geschieht theils durch den Rauchkanal der betreffenden Kammer, der ebenfalls unter der Ofensohle angeordnet ist und durch zwei Oeffnungen auf der Innen- und Aussenseite mit dem Brennraum communicirt, theils durch einen besonderen Kanal zwischen dem oberen Theil des Gewölbes und dem Rauchsammler. Der Verschluss dieses Kanals wird durch zwei Planschieber bewirkt, deren Zwischenraum mit Sand gefüllt wird. Die Heizung des Ofens geschieht in derselben Weise, wie bei den gewöhnlichen Ringöfen durch Oeffnungen im Gewölbe. Lothrecht unter jedem Heizloch befindet sich in der Ofensohle eine kleine mit einem Rost bedeckte Grube, welche durch eine Rohrleitung mit der äusseren Luft in Verbindung steht. Es sollen diese kleinen Roste dazu dienen, die auf Sohle fallenden Kohlen besser zu verbrennen, oder aber auch kalte Luft von aussen eintreten zu lassen, wenn die Temperatur im unteren Ofentheile so hoch gestiegen ist, dass eine Schmelzbildung zu befürchten steht. Diese Roste an der Ofensohle mit den zu einem jeden derselben gehörigen Luftzuführungskanälen werden ausdrücklich als Patentanspruch von dem Erfinder aufgestellt. —

Carl Emmel[1]) (in Hörde) erhielt auf einen Ofen mit schlangenförmig gewundenem Brennkanal und Gasheizung zum Brennen von Ziegeln, Kalk, Cement etc. ein Patent (D. R. P. Nr. 6153). Der Ofenkanal besteht, wie bei den meisten der bekannten continuirlichen Brennöfen aus einem in sich zurückkehrenden Raum, welcher aber nicht wie bei den sogenannten oblongen Ringöfen, dem Löff'schen, Bührer'schen und anderen Oefen gerade gestreckt ist, sondern dessen Begrenzungen durch drei halbkreisförmige Windungen eine Schlangenlinie bilden. Die beiden mit einander parallel laufenden und an den Enden in einander übergehenden Hälften des Ofenkanals sind durch eine ebenfalls schlangenförmig gewundene Wand getrennt, in welcher die Gaszuführungskanäle, theilweise auch die Rauchabzüge, angeordnet sind. Der Ofenraum ist zugänglich durch 5 Eingangsthüren und zwar zwei an den Enden der Brennkanalhälften und drei in den äusseren Bogenmitten der Krümmungen derselben. Zwischen je 2 Eingangsthüren ist in der Ofenwand aufsteigend und an der Ofensohle in den Brennraum ausmündend, ein Abzugskanal für die Rauchgase angelegt. Diese fünf Kanäle vereinigen sich über dem Ofengewölbe in einem Hauptkanal und sind vor dem Eintritt in den letzteren durch Schieber verschliessbar; die Luftbewegung in diesem Kanalsystem wird durch einen auf dem Ofen stehenden offenen Ventilator hervorgebracht. Die Gaszuführung geschieht aus einem dem Ofen angebauten Generator durch 14 in der schlangenförmigen Scheidewand der Ofenhälften niedergehende Kanäle, die im oberen Hauptgaskanal durch Blechglocken abgesperrt werden können. Der Gaseintritt erfolgt für jede der 14 Ofen-

---

1) Carl Emmel, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 33 p. 302.

abtheilungen durch eine einzige Oeffnung an der Innenwand des Brennkanals; für die Vertheilung des Gases in der Ofenbreite soll in dem Einsatz ein Kanal ausgespart werden, welcher an der Gaszuführungsstelle seinen Anfang nimmt. Nach den Angaben des Patentträgers soll eine Absperrung des Ofenquerschnitts durch einen Schieber, Dank der gewundenen Form des Brennkanals, nicht erforderlich sein. Dem Referenten ist der Vorzug, welcher hierdurch dem System ertheilt werden soll, nicht recht klar geworden, wie er denn überhaupt nicht vermochte, das Princip, welches der ganzen merkwürdigen Anordnung zu Grunde liegt, zu erfassen. —

Ad. Müller[1]) (in Schleusenau) liess sich einen offenen Ziegelofen patentiren (D. R. P. Nr. 3716). Während die meisten Construktionen von Ziegelöfen meist einem grösseren Betriebe entsprechen, ist bei dem neuen Ofen das Bestreben ersichtlich, dem Kleinbetrieb zu dienen, indem der alte offene Ziegelofen beibehalten, letzterem aber eine grössere Sicherheit des Betriebes zu ertheilen gesucht wird. Die Aenderungen bezwecken ein regelmässigeres Brennen und eine vollständigere Ausnutzung des Brennmaterials. Diese Aenderungen bestehen nach der Patentbeschreibung zunächst in einem möglichst dichten Abschluss des Ofens nach aussen hin im Gegensatz zu andern Construktionen, welche beispielsweise grössere Oeffnungen im Dach etc. verlangen, damit die dem Ofen entströmende Hitze entweichen kann. Als zweite Eigenthümlichkeit kennzeichnet sich die Decke des Ziegelofens. Während bei den gewöhnlichen offenen Ziegelöfen die Steine erst bei dem Grossfeuer und dann auch nur mit Sand oder feuchter Erde in unvollkommener und für den Arbeiter gefährlicher Weise abgedeckt werden, wendet der Erfinder eine feste, mit Zuglöchern versehene gemauerte Decke an, die aber ausser Zusammenhang mit dem Ofengemäuer steht und sich auf die zu brennenden Steine stützt. Diese Decke sinkt gemäss dem Schwinden der Steine, bleibt aber mit denselben in Berührung, so dass kein todter Raum unter der Decke entstehen kann, wie das zum Nachtheil des Betriebes bei geschlossenen Oefen mit fester, gewölbter Decke der Fall ist. Der Ofen ist ferner durch Zwischenwände in verschiedene Abtheilungen getheilt, welche einzeln geheizt werden und dem regelmässigen Brennen grossen Vorschub leisten. Diese der Zahl nach von der Grösse des Ofens abhängigen Abtheilungen entstehen dadurch, dass Längs- und Querwände aus festen Luftsteinen oder auch aus gebrannten Steinen möglichst dicht schliessend aufgemauert werden. Jede Abtheilung besitzt ihren eigenen Heizkanal, der Rost für jeden Kanal wird aus gemauerten Steinen gebildet, welche um eine Dachsteinstärke von einander abstehen, eventuell auch durch eiserne Roststäbe. Das Heizloch ist mit einer Vermauerung versehen, durch die ein Feuerloch und darunter ein Zugloch gebildet wird. Ersteres kann durch eine

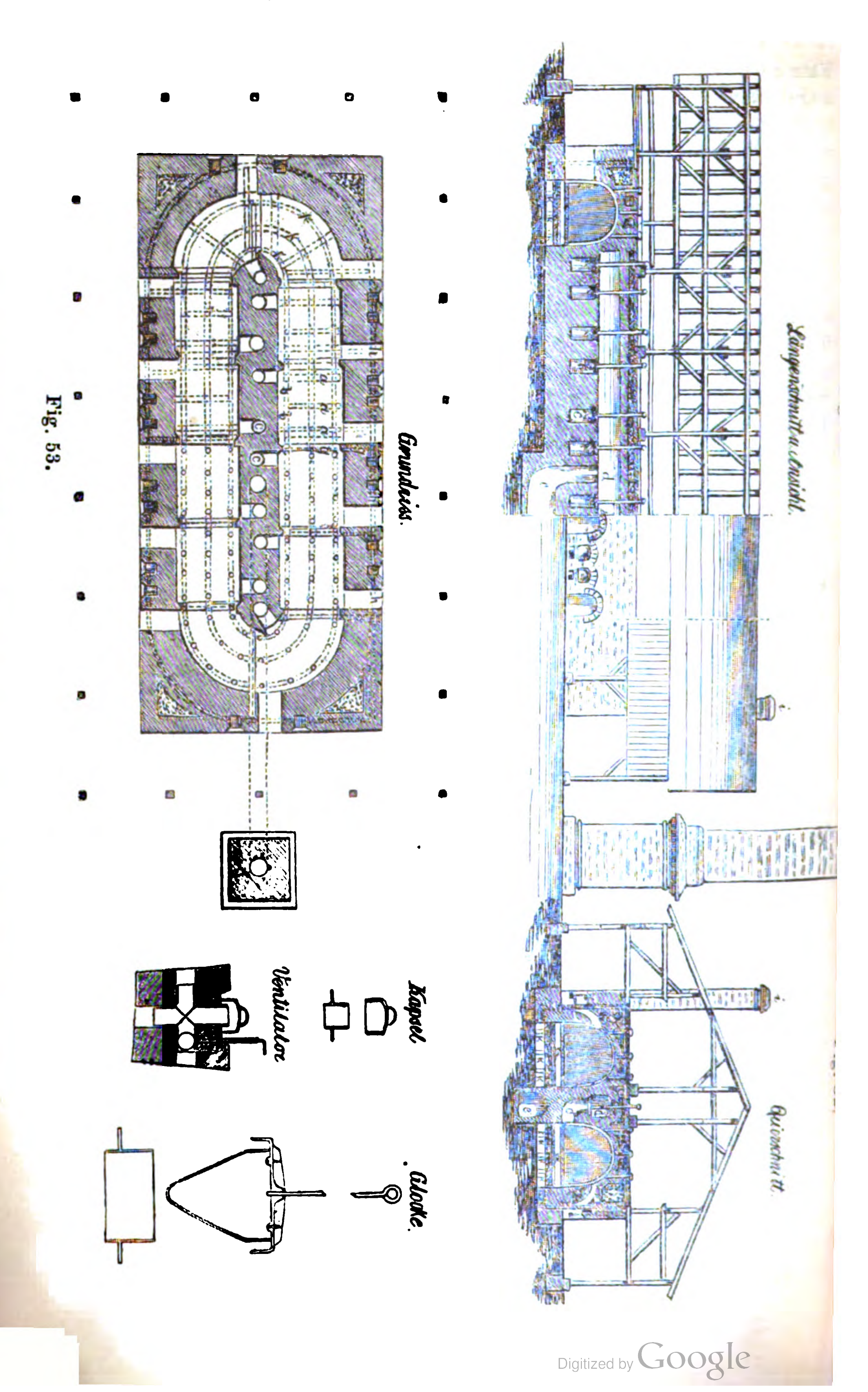
---

1) Ad. Müller, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 11 p. 87; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 12 p. 85.

eiserne Thüre dicht geschlossen werden, letzteres durch Mauersteinstücke nach Bedarf verengt oder ganz zugesetzt werden. Die Zwischenwände reichen nahezu bis unter die Decke des Ofens. Letztere kommt unmittelbar auf die eingekarrten Luftsteine zu liegen und muss jedesmal frisch gelegt werden. Sie besteht aus doppelter Mauersteinlage, wovon die obere mit Lehm möglichst dicht und fest im Verbande gemauert wird und steht etwa $1^1/_2$ bis 2 Centim. von dem Ofengemäuer ab. In der Decke befinden sich für jede Abtheilung entsprechende Zuglöcher, die auch zur Abführung des Schmauches dienen. Die Zuglöcher bleiben während des Schmauchens alle offen. Sobald kein Dampf mehr aus einem Loche entweicht, wird es mit einem Steine bedeckt. Sind alle Löcher bedeckt, so beginnt das Grossfeuer. Der Heizraum um den Ofen muss dann nach aussen hin abgeschlossen werden, damit kein Luftzug von aussen auf das Feuer Einfluss hat. Die Luftzugsöffnungen unter den Heizthüren, ebenso die Zugöffnungen in der Decke, müssen dann je nach Bedürfniss durch Steine regulirt werden. Indem nun in diesem Ofen nur mit dem eben nothwendigen Luftzuge gearbeitet wird und äussere Störungen durch die dichte Umschliessung verhindert werden, kann abgesehen von dem regelmässigeren Brande gegen sonstige offene Oefen namhafte Brennmaterialersparniss erzielt werden. A. Dannenberg[1]) (in Wittenberg) hat an dem vorstehenden Ofen mancherlei auszusetzen, namentlich bestreitet er, dass der Ofen ein neues Princip repräsentire. —

Wojaczek[2]) (in Breslau und Wien) liess sich einen continuirlichen Zwölfkammer-Ringofen (mit Ober- und Unterfeuerung) patentiren. Beistehende Zeichnungen geben den Ofen im Längendurchschnitt und Ansicht (Fig. 51), im Querschnitt (Fig. 52) und im Grundriss (Fig. 53) dargestellt. Der Grundriss zeigt zur Hälfte die untere Kanalisation, zur anderen Hälfte die Ober-Kanalisation mit den Schürlöchern. Die abweichende Anordnung von den sonst üblichen Oefen beruht in der Verbrennung des Heizungsmateriales auf einem Rost, der hier im Querschnitt an der äusseren Hauptmauer ersichtlich gemacht ist, sowie in an den unter dem Feuerkanal und über dem Gewölbe angebrachten Dunstabzügen, welche durch in den Kanälen angebrachte Schmauchventile regulirt werden. Durch die untere Rostfeuerung, durch welche nur der warme Luftstrom in die Kammer eindringt und unter dem unteren, mit Zügen *a* versehenen Pflaster in einen anderen, an dem Mittelofen fortlaufenden Kanal *b*, dann über dem Feuerfuchs *c* in den Rauchsammler *d* (oberer Kanal im Mittelofen) eindringt und von dort erst in den Hauptkanal *e* zum Schornstein geleitet wird. Wird die Glocke *f* gezogen, so ist die Kanalisation geöffnet; ist dieselbe jedoch geschlossen, so sind auch die unteren drei Kanäle *a* mit dem Verbindungskanal *b* in derselben Kammer geschlossen. Hierdurch wird

1) A. Dannenberg, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 13 p. 109.
2) Wojaczek, Privatmittheilung vom 27. November 1879.



Längenschnitt u. Ansicht.
Querschnitt.
Grundriss.
Kapsel
Ventilator
Glocke.

Fig. 53.

bezweckt, dass die überflüssige Wärme in die frisch eingesetzten Kammern eindringt und ein schnelleres Trocknen der eingesetzten Rohziegel bewirkt, durch welche Manipulation der grösste Theil der Wärme verwendet wird und nicht unbenützt entweichen kann. Durch die untere Heizung wird es ermöglicht, dass besonders bei feinerer oder glasirter Waare das Verstauben, Versanden oder der Anflug von Kohlenstaub vermieden wird, da nur einzig der reine, warme Luftstrom eindringen kann. Jeder Ofen ist von oben, je nach der Grösse derselben, mit Schürlöchern versehen und ist die obere Feuerung hauptsächlich bei gewöhnlicher Wärme oder zum Mehrforciren des Brandes geeignet; sollte daher bei oberer Feuerung eine Stockung im Brande eintreten, so ist dasselbe durch die entsprechende Feuerung von unten viel leichter zu forciren und darf bei richtiger Handhabung des Brenners kein Fehlbrand vorkommen. Ueber jeder Kammer gehen 0,08 Meter hohe Kanäle am Scheitel der Gewölbe, welche mit den Schürlöchern verbunden sind und bei den Gurten in einen Querkanal *g* einmünden. Dieser Querkanal, der durch Ventile, welche in den Kapsel-Einsätzen angebracht sind, abgesperrt werden kann, mündet in den oberen Hauptdunstkanal *h* und führt die Dünste in einen hier auf der Stirnmauer angebrachten Schmauchschornstein *i*. Die Ableitung der Dünste verhindert das Ausschmauchen der Ziegel. Unter dem Pflaster sind ebenfalls Dunstkanäle *k* angebracht, um die von unten heraufdringende Feuchtigkeit dem Dunstschornstein *i* zuzuführen. Ueber dem Gewölbe liegt eine ca. 0,20 Meter starke Anschüttung, um die Hitze nach oben nicht entweichen zu lassen und bei kleineren Rissen des Gewölbes dieselben sofort wieder zu verstopfen. Die Thüren sind, wie bei anderen Oefen, neben dem Schlusse der Kammern angebracht. Auch wird bei den Thüren, wenn die Kammer ausgebrannt ist, dieselbe durch eiserne oder Papierschuber abgesperrt, um die Abkühlung bewerkstelligen und zu warme Luft abzuschliessen. Zum Schlusse bemerkt der Urheber des neuen Ofens, dass jeder vorhandene Ofen, als: System Hoffmann, Licht, Dornberg, Kühn etc., mit geringem Kostenaufwande nach diesem System umgeändert werden könne. —

H. Escherich[1]) (in Schwandorf, Bayern) construirte einen Gasringofen. Schon seit längerer Zeit ist das Bestreben darauf gerichtet gewesen, die direkte Feuerung durch die Gasfeuerung zu ersetzen, indem die letztere schwer wiegende Vortheile der ersteren gegenüber besitzt, welche der Hauptsache nach in Folgendem bestehen: 1) Erhöhter Nutzeffekt, 2) erhöhter pyrometrischer Effekt und 3) Ausschluss der Aschenbestandtheile aus dem wirklichen Verbrennungsraum. Es wird bei der direkten Feuerung selbst bei sehr gut construirten Anlagen nicht zu erreichen sein, mit einem Luftquantum zu brennen, das sich

1) H. Escherich, Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV 1. Heft p. 70; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 12 p. 92 (nach einem Referate von W. Olschewsky); Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 9 p. 68; 10 p. 81; im Auszuge Dingl. Journ. 234 p. 119.

dem theoretisch nothwendigen nähert. Es wird immer eine mehr oder weniger grosse Menge überschüssiger Luft den Verbrennungsprodukten beigemengt sein und zwar weil die Mischung eines gasförmigen Körpers (Sauerstoff der Luft) mit einem festen (glühender Kohlenstoff) eine mangelhafte genannt werden muss. Selbst wenn man die Schichtenhöhe des den Rest bedeckenden Brennmaterials sehr hoch und die zwischen je 2 Roststäben gebildeten Fugen sehr eng macht, wird die Mischung von Luft und Brennmaterial eine mangelhafte bleiben im Vergleich zu der Feuerung, bei welcher beide Körper, von denen innige Mischung verlangt wird, im gasförmigen Zustand Verwendung finden. Man wird sich hier dem theoretisch zur Verbrennung erforderlichen Luftquantum nähern und so zwei Nachtheile der direkten Feuerung beseitigen. Man spart nämlich erst die Wärme, welche die unnütz den Brennraum durchziehende, nicht zur Verbrennung kommende Luft bei ihrem Austritt zum Schornstein entführt und dann wird andererseits durch eine unnütz den Brennraum passirende Luftmenge der pyrometrische Effekt des Brennraums d. h. die Verbrennungstemperatur in demselben stark reducirt. Den letzteren schwächen wir bei der direkten Feuerung schon dadurch wesentlich, dass wir bei jedem Aufschütten dem Brennraum ein Wärmequantum entziehen, das erforderlich ist, die Destillationsprodukte in den gasförmigen Zustand zu versetzen. Dadurch, dass wir dies Wärmequantum bei der Gasfeuerung an einer vom wirklichen Brennraum gesonderten Stelle extra und constant aufwenden, fällt bei der Gasfeuerung die Schwächung des pyrometrischen Effektes durch die Wärmemenge, welche die Destillationsprodukte bei ihrer Bildung verschlucken, fort. Diese beiden Vortheile der Gasfeuerung, erhöhter Nutzeffekt und die Möglichkeit, höhere Temperaturen zu erzeugen, sind so schwer wiegende, dass man die grössesten Anstrengungen macht, die Gasfeuerung in allen Industriezweigen einzuführen. Merkwürdigerweise war es aber gerade die Thonindustrie, bei welchem diese beiden Nachtheile der direkten Feuerung, für deren Beseitigung man heute so sehr auf die Gasfeuerung baut, durch eine anderweitige sinnreiche Erfindung beseitigt wurden und zwar auf mindestens ebenso vollkommene Art, wie es in anderen Industriezweigen vielleicht mit Hülfe der Gasfeuerung zu erreichen sein wird. Der Ringofen mit dem so überaus glücklichen Princip der Continuität ermöglichte durch die Vorwärmung der Verbrennungsluft die Verbrennungstemperaturen selbst bei sehr geringwerthigen Brennstoffen zu einer bedeutenden Höhe zu steigern und erhöhte durch die Verwendung der Verbrennungsgase zum Vorwärmen des Brenngutes den Nutzeffekt dieser Anlage so sehr, dass dieselbe mit Recht sich der Sympathie der Pyrotechniker erfreuen durfte. Erwägt man, dass beim Ringofen bei einer Brenntemperatur von über 1000° C. im Brennraum die zum Schornstein entweichenden Rauchgase nur eine Temperatur von 60—80° C. haben, so wird man zugeben, dass nach dieser Richtung hin eine Vervollkommnung dieses so überaus günstig funktionirenden Apparates nicht mehr zu ermöglichen sein kann. Ferner

tritt nun beim Ringofen noch der eigenthümliche Fall hinzu, dass es uns aus dem Grunde der Vorwärmung zum Zweck der Continuität des Feuerbetriebes unmöglich ist, mit dem zur Verbrennung theoretisch erforderlichen Luftquantum zu brennen, und dass demnach die Gasfeuerung nach dieser Richtung hin beim Ringofenbetrieb uns nichts nutzen kann, da wir, selbst wenn es bei derselben durch die innigere Mischung von Luft und Brennmaterial ermöglicht wird, mit dem theoretisch erforderlichen Luftquantum zu brennen, dies Luftquantum aus anderen Ursachen überschreiten müssen. Ergiebt sich nun hieraus, dass der Ringofen zwei Vortheile, die man durch die Gasfeuerung erzielen kann, schon in so vollkommener Art aufweist, dass eine Verbesserung durch die Einführung der Gasfeuerung nach dieser Richtung hin kaum zu ermöglichen war, so lässt sich doch nicht leugnen, dass ein Nachtheil der direkten Feuerung mit der Zeit um so misslicher beim Ringofen wurde, je mehr man die Anforderungen an reinfarbige Oberflächen der im Ringofen erbrannten Objekte steigerte. Es war unmöglich, die Objekte reinfarbig zu brennen, wenn man sie nicht vor der Berührung mit den Aschenbestandtheilen schützte und es sind zu diesem Schutz mancherlei Einrichtungen versucht, die sich zum Theil auch ganz gut bewährt haben (permanente Heizschächte und eingebaute Kasten). Diese Schutzvorrichtungen erschweren und vertheuern den Betrieb des Ringofens aber doch derart, dass ein fühlbares Bedürfniss blieb, zum Brennen reinfarbiger Objekte einen Apparat zu haben, der bei allen Vortheilen des Ringofens den einen Nachtheil desselben, der aus der Einführung der Aschenbestandtheile des Brennmaterials in den Brennraum resultirt, vollkommen und auf einfache Art beseitigte. Da dies bei der Gasfeuerung möglich ist, waren die Anstrengungen, die man machte, um dieselbe für den Ringofenbetrieb zu adoptiren, nach dieser Seite hin gerechtfertigt und die Gasfeuerung war für das Brennen feinerer Sachen sehr erwünscht, wenn man durch die Einführung derselben andere gute Seiten des Ringofens nicht vernichtete. Bei allen bisherigen Versuchen ist man aber daran gescheitert, Gleichmässigkeit der Temperatur in dem grossen Ofenquerschnitt derart bei der Gasfeuerung zu ermöglichen, wie dies bei der direkten Feuerung dadurch erreicht ist, dass man in dem Ofenquerschnitt eine entsprechend grosse und genügende Zahl kleinerer Herdstätten (Heizschächte) anbringt. Erst bei dem *neuen* Gasringofen Escherich's ist dies auf so vollkommene Art ermöglicht, dass man wirklich sagen kann, jeder Vortheil des Ringofens mit direkter Befeuerung ist dabei festgehalten und der einzige Nachtheil, der aus der Verunreinigung der zu brennenden Objekte mit den Aschenbestandtheilen des Brennmaterials resultirt, in sehr vollkommener Art beseitigt.

An Stelle der bisherigen Heizschächte (vergl. Fig. 54 und 55) treten bei diesem Ofen jeweilig aufzusetzende durchlöcherte Röhren *d* (Glaspfeifen), welche bis nahe zum Gewölbe reichen und oben durch einen Deckel verschliessbar sind. Genau in derselben Art, wie beim alten Ringofen jeder einzelne Heizschacht mehr oder weniger stark mit

festem Brennstoff beschickt werden kann, ist dies beim Ofen von Escherich mit gasförmigem möglich, indem jede einzelne Pfeife *d* vermittelst eines Kanals *v* mit dem Brennstoffreservoir *R* communicirt, welches den ganzen Ofen in Form eines Kanals umschliesst und einerseits mit dem an beliebigem Orte aufgestellten Gasgenerator *G* und andererseits mit dem Schornstein *E* in Verbindung steht. Die Communication jeder einzelnen Pfeife mit dem Gasreservoir lässt sich durch eine

Fig. 54.

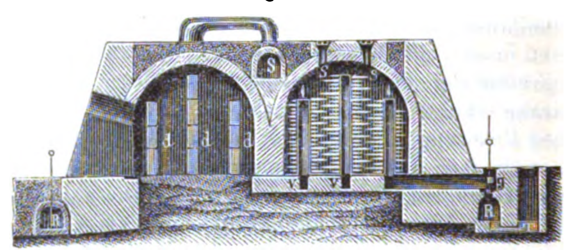
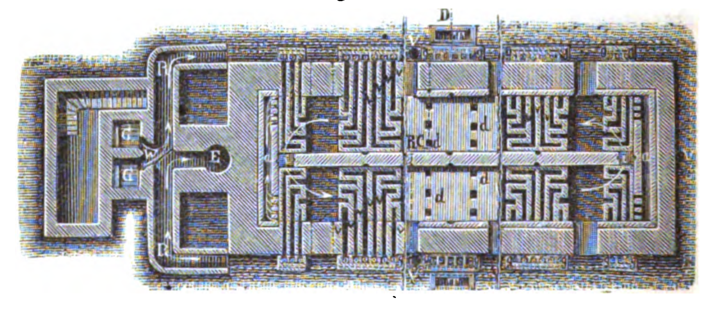


Fig. 55.



Glocke *g* beliebig und genau reguliren. Durch diese Einrichtung ist es ermöglicht, das gasförmige Brennmaterial in der ganzen Breite und Länge des Ofenkanals gut und an einzelnen Stellen nach Bedürfniss mehr oder weniger zu vertheilen. In der Höhenrichtung des Ofens ist die gleichmässige Vertheilung des Brennmaterials sogar eine entschieden vollkommenere als sie beim alten Ringofen durch noch so gut und sorgsam aufgeführte Heizschächte zu erzielen war. Die Spannung des Gases in dem Reservoir *R* ist eine höhere als die im Ofenkanal und das zur Verbrennung dienende Gas wird in der ganzen Ofenhöhe aus den zahlreichen feinen Oeffnungen, mit denen die Pfeifen versehen sind, in zahlreichen feinen Strahlen austreten und zwar rechtwinklig gegen die Zugrichtung, so dass eine schnelle und innige Mischung des Gases mit der hoch erhitzten Verbrennungsluft und demgemäss eine schnelle und gute Verbrennung ermöglicht wird. Der Gasringofen Escherich's ist mithin dem alten nach dieser Seite hin vollkommen gleich und nur auf sinnreiche Art dieselbe Befeuerungsart mit gasförmigem statt

mit festem Brennstoff ermöglicht. Durch die Zuführungskanäle nach den einzelnen Pfeifen und durch die Regulirvorrichtungen würden die Kosten dem alten Ringofen gegenüber wesentlich erhöht werden, wenn man nicht durch eine höchst sinnreiche Anordnung nach anderer Richtung hin an Ausführungskosten gespart hätte. Der Gaszuleitungskanal *R* dient nämlich gleicher Zeit auch als Rauchsammler und ist, um dies zu ermöglichen, durch die Ventile *V* in vier Abtheilungen getrennt, welche in beliebige Verbindung mit einander zu bringen sind, jedoch stets so gestellt werden müssen, dass die Gasabtheilungen von den Rauchabtheilungen getrennt sind. Ein Siemens'scher Wechsel *W*, zwischen Generator und Schornstein angebracht, gestattet, das Gas je nach Bedarf bald der einen, bald der anderen Seite des Kanals zuzuführen, während die andere entsprechende Seite dann immer mit dem Schornstein in Verbindung steht. Die Gaszuführungsstellen bei diesem Ofen dienen demnach gleichzeitig als Rauchabzüge und die kleinern Regulirglocken ersetzen die grossen Rauchglocken beim alten Ringofen und ermöglichen ausserdem den Vortheil, ebenso wie die Gaszuführung an einzelnen Stellen des Ofenkanals beliebig verstärken resp. schwächen zu können, dies auch mit den Rauch- resp. Schmauchgasen beliebig in der Hand zu haben. Der Ofengang gewinnt dadurch in der Hand eines tüchtigen Brenners einen Grad der Regulirbarkeit, welcher diesen Ofen nach dieser Richtung hin zu dem vollkommensten Brennapparat unserer Industrie zu machen berufen ist. Zwischen je 2 Pfeifen sind im Ofengewölbe Schaulöcher *s* ausgespart, welche sowol die Beobachtung der Gasflammen als auch die der im Brand befindlichen Waare in der ganzen Ofenhöhe ermöglichen. Der Theersumpf ist mit *T* bezeichnet und ausserdem ein oberer Schmauchkanal *S* mit Ueberführungsröhren vorgesehen. Fasst man kurz die Eigenthümlichkeiten des neuen Gasringofen zusammen, so findet man an demselben alle Vortheile des alten Ringofens beibehalten und als zum Brennen feinerer Waare nicht zu unterschätzende Vortheile folgende: 1) Ersatz der direkten Befeuerung durch Gasfeuerung unter Beibehaltung aller Vortheile der ersteren und dadurch bewirkter einfachster Ausschluss der Aschenbestandtheile des Brennmaterials aus dem Brennraum. 2) Eine gleichmässigere Vertheilung des Brennmaterials in der Höhe des Ofens und demnach die Gewissheit, auch in allen Höhen des Ofenkanals eine vollkommen gleichmässige Temperatur erzielen zu können. 3) Bei einfachsten Hülfsvorrichtungen, die die Kosten des Gasringofens dem alten gegenüber zu fast gleichwerthigen machen, eine viel vollkommenere Regulirbarkeit im Betriebe. Diese Vortheile dürften (nach W. Olschewsky) geeignet sein, den Ofen Escherich's zu dem vollkommensten Brennapparate der Thonindustrie zu machen, der bis jetzt existirt. —

Herbert Guthrie[1]) (in Manchester) nahm auf Neuerungen

1) Herbert Guthrie, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 42 p. 391; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 43 p. 344.

an Ziegelöfen mit ringförmiger Anordnung der Kammern ein Patent (D. R. P. Nr. 6376). Der Ofen, welcher im Princip sich dem Ringofen anschliesst, besteht aus einer Anzahl von an einander gereihten Kammern in kreisförmiger Anordnung oder in zwei mit einander verbundenen Reihen. Der von den Ofenkammern umschlossene Raum dient zur Aufstellung der Ziegelmaschine und des damit verbundenen Getriebes, indem die sonst an dieser Stelle befindlichen Rauchkanäle und der Schornstein nach ausserhalb verlegt sind. Die Zuführung des Materials zur Ziegelmaschine geschieht mittelst eines Tuches ohne Ende von den ausserhalb des Ofens aufgestellten Vorbereitungsapparaten, und von ebendaher erfolgt auch der Antrieb durch Riemen oder Seiltransmission. Die einen integrirenden Theil des Ofens ausmachende Ziegelmaschine, die nicht näher beschrieben ist, jedoch nur als eine Trocken- oder Halbpresse gedacht werden kann, ist in der Mitte des vom Ofenkanal umschlossenen freien Raumes auf einer Drehscheibe montirt. Die Abführung der gepressten Steine in den Ofen erfolgt direkt von der Ziegelmaschine mittelst eines Laufbandes durch kleine Oeffnungen in der inneren Ofenwand in die Kammern. Hierdurch wird alle Kraft erspart, welche sonst nöthig ist, um den Transport von Material und Fabrikat von den verschiedenen Schuppen, Maschinen, Oefen zu bewerkstelligen, die Benutzung von Lowries, Wagen und Karren fällt fort, Bruch und Verunstaltung durch viele Hantirung wird auf ein Minimum reducirt. Der eigentliche, den Arbeitsraum der Ziegelpresse umschliessende Ofen bildet einen ringförmigen Brennraum mit freistehendem Gewölbe. Das Querprofil stellt eine umgekehrte Kettenlinie dar. Die Widerlager desselben sind in die Erde eingebaut und bilden zugleich das Ofenfundament; sie breiten sich in weite Mauerfüsse aus und geben dem Ofen die nöthige Stabilität. Das von den Fundamenten aufsteigende Mauerwerk ist in seiner unteren Hälfte massiv aufgeführt; in der oberen Hälfte besteht es aus zwei von einander getrennten Gewölben, welche zwischen sich einen leeren Raum lassen, welcher die Stelle der Rauchkanäle des gewöhnlichen Ringofens vertritt. Neben der Abführung der Feuergase und des Schmauches, dient dieser Hohlraum zwischen den beiden Ofengewölben zum Schutz gegen die Wärmeausstrahlung. Die Verbindung dieses Hohlraumes mit dem Ofeninnern geschieht durch eine Anzahl von Oeffnungen im Scheitel des inneren Ofengewölbes, die durch correspondirende Oeffnungen im äusseren zugänglich sind und durch aufgelegte Thonplatten verschlossen werden können. Die Verbindung des Hohlraumes zwischen den Gewölben mit dem ringförmig unter dem äusseren Widerlager angebrachten Rauchsammelkanal wird bewirkt durch eine Anzahl kleiner im sonst massiven unteren Theile des Ofengewölbes niedergehender Kanäle. Die Befeuerung der einzelnen Ofenkammern geschieht nicht durch Einstreuen des Brennmaterials in den Einsatz, wie bei dem gewöhnlichen Ringofen, sondern durch eigenthümliche in den Ofen eingebaute Generatoren am Anfang jeder Ofenkammer. Dieselben sind in dünnem Mauerwerk aus-

geführte, quadratische Schächte, in einer Reihe quer durch den Ofen aufgestellt, oben offen und bis zur halben Ofenhöhe reichend, unten sich nur nach der Richtung, aus welcher der Luftzutritt erfolgt, also nach der vorher abgebrannten kühlenden Ofenkammer öffnend. Zwischen den Generatoren oder in dem Mauerwerk derselben sind ebenfalls an der Ofensohle nach der kühlenden Abtheilung hin geöffnete Luftkanäle angebracht, die an der Oberkante der Generatoren ausmünden, so dass an dieser Stelle Gas und Luft zusammengeführt wird. Der obere Theil des Ofenprofils ist über den Generatoren durch eine leichte Mauer abgesperrt, so dass die abgehende Flamme nach den vorwärmenden Kammern an der Sohle in die Generatoren und Luftkanäle eintritt und dann in der nächsten Kammer aufsteigt, um wieder niederzugehen. Man hat es also im vorliegenden Falle, ähnlich wie beim Mendheim'schen Gasofen mit einer überschlagenden Feuerung zu thun. In denjenigen Kammern, in welchen noch nicht geheizt wird, dienen die Generatoren wie die dazwischen und daneben liegenden Luftkanäle nur zur Verbindung der einzelnen Kammern unter einander. Die Beschickung der Generatoren mit Kohlen geschieht durch seitliche Oeffnungen in der Höhe der Oberkante derselben. Die Absperrung der Ofenkammer unter einander wird nicht, wie beim Ringofen durch einen das Querprofil abschliessenden Schieber bewirkt, sondern durch Bedecken und Dichten der oberen Oeffnungen der Generatoren und Luftkanäle durch eine Blechtafel, die beim Ansetzen einer frisch gefüllten Abtheilung durch die Feuerthür entfernt werden kann. —

F. Künne[1]) (in Colbitz bei Wolmirstedt) liess sich ein Verfahren, Ziegel und Thonwaaren in Ringöfen mit Gas zu brennen patentiren (D. R. P. Nr. 4470). Der Patentträger bringt in den Ringöfen Röhren aus Chamottethon an. Dieselben haben bei etwa 2 Meter Höhe 0,15 Meter Weite. Sie reichen von dem Herd des Brennofens bis zur gewölbten Decke. Die Röhren, die mit Kohlen angefüllt werden, sind mit feinen Schlitzen versehen, damit das Gas, welches sich aus den Kohlen entwickelt, leicht entweichen kann. An der oberen Oeffnung sind die Röhren mit einem hermetischen Deckelverschluss versehen und Schieber, welche man vor- und zurückschieben kann, sind unmittelbar unter dem Brennofenherd und je einer unter jeder einzelnen Röhre angebracht. Unter diesen beweglichen Schiebern müssen so grosse Gänge, welche nach der Aussenseite des Brennofens münden, angelegt werden, dass man Eisenblechkasten unter jene stellen kann. Sobald die Kohlen in den Röhren entgast sind, wird der bewegliche Schieber soweit vorgeschoben, dass die zurückgebliebenen Koks in den Eisenblechkasten fallen. Dieser wird dann hervorgezogen. Das Befeuern der Brennräume geschieht nur durch das aus den durchbrochenen Thonröhren strömende Gas. Rost oder eine Rostfeuerung wird hierbei nicht gebraucht. Sobald der Brennofen mit den Röhren besetzt und mit der

1) F. Künne, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 15 p. 129.

Waare, welche gebrannt werden soll, vollgeladen ist, wird die erste Kammer des Ofens mit direktem Feuer wie gewöhnlich in Glut gebracht. Dadurch werden die ersten Röhren, welche in der zweiten Kammer aufgestellt sind, ebenfalls glühend, und werden nun nach und nach mit trocknen Kohlen angefüllt. Alsbald entwickelt sich Gas, entweicht durch die in den Röhren befindlichen Schlitze und verbrennt, wodurch wieder die folgenden Röhren glühend werden, welche wie die ersten mit Kohlen angefüllt werden. Die in den Röhren entstehenden Koks werden der Reihe nach durch die Kasten entfernt. Ist man am Ende, dann wird auch mit der ersten Kammer (welche während dieser Zeit mit Röhren besetzt ist) wie mit den übrigen verfahren. Der Anspruch des Patentinhabers erstreckt sich auf die Methode, Ziegel- und Thonwaaren in Ringöfen durch Einsetzung der beschriebenen Röhren in die Brennkammern mit Gas zu brennen. —

Der patentirte Gascirkulirofen zum Brennen von Ziegelsteinen (Cement, Kalk, feuerfesten Steinen und Thonwaaren), (D. R. P. Nr. 5419) von Carl Emmel[1]) (in Hörde) hat folgende Einrichtung. Er gehört zu den continuirlich wirkenden Oefen und besteht aus einer Anzahl von Ofenkammern (in der Patentzeichnung acht), welche in zwei Reihen zu je vier so angeordnet sind, dass sie mit den Langseiten aneinander stossen. Zwischen den beiden Kammerreihen befindet sich an der Ofensohle ein durchgehender Gaskanal, an jedem Ende mit einem Generator versehen. Zur Einführung des Gases geht aus dem Gaskanal in jede Kammer eine durch einen Schieber verschliessbare Oeffnung. Die Cirkulation der Luft geschieht durch die Kammern behufs Vorwärmung der Luft und Ausnutzung der Abhitze mittelst zweier Kanalsysteme. Das eine, ein um den Ofen laufender Kanal, gestattet die Verbindung der Ofenkammern an ihren äusseren Enden und zwar an der Ofensohle; das zweite über dem Gaskanal auf dem Ofen liegende bewirkt die Verbindung der an den Gaskanal stossenden Giebel und zwar unter dem Gewölbe. Die Verbrennungsluft tritt durch eine Oeffnung, welche in der Vermauerung der Eingangsthür gemacht wird, in eine kühlende Kammer am äusseren Giebel ein, wird am innern Giebel in die nächste Kammer unter dem Gewölbe eingeführt und trifft in derselben mit dem Gase zusammen, welches an der Sohle eingeführt wird. Die Abhitze wird noch durch vier Kammern geleitet, diese immer diagonal abwechselnd von der Sohle nach dem Gewölbe und umgekehrt durchstreichend. Die Bewegung der Luft wird durch einen auf dem Ofen aufgestellten Exhaustor bewirkt. Für das Inbetriebsetzen des Ofens I ist ein besonderer Generator an einer Langseite angebracht, welcher die zur Verbrennung des Gases erforderliche heisse Luft zu schaffen bestimmt ist (obgleich aus der Patentbeschreibung durchaus nicht ersichtlich ist, wie dies geschehen soll. D. Red.). —

---

1) Carl Emmel, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 27 p. 245; Dingl. Journ. 234 p. 121.

Ein neuer Ziegelofen ist Alex. und Rufus Fach[1]) (zu Wiesbaden) patentirt worden (D. R. P. Nr. 6778). Derselbe ist dem Anschein nach aus einer Combination der den sogenannten Kanalöfen zu Grunde liegenden Idee mit dem im Jahre 1877[2]) beschriebenen Ziegelofen von W. Bull hervorgegangen. Die sogenannten Kanalöfen und ähnliche Construktionen, also die Oefen von Borrie, Colas, Bock, Foster etc. arbeiten bekanntlich in der Weise, dass die zu brennenden Ziegel auf Eisenbahnwagen gesetzt und eine Anzahl solcher, zu einem Zuge vereinigt, durch ein innerhalb eines überwölbten Brennkanals unterhaltenes stationäres Feuer geschoben werden. Bei der von den oben genannten Herren in Vorschlag gebrachten Ofenconstruktion soll nun das Eisenbahngeleise und die Wagen ganz in Wegfall kommen, die Ziegel sollen vielmehr direkt auf die feste Sohle eines überwölbten, gegen die Horizontale stark geneigten Ofenkanals gesetzt werden und auf derselben durch ihr eigenes Gewicht allmälig herabgleiten. Das Gleiten soll durch Bestreuen der Ofensohle mit Sand erleichtert werden; die Neigung der letzteren, sowie des ganzen Ofenkanals gegen die Horizontale beträgt in der Patentzeichnung ca. 40 Grad. Die zu brennenden Ziegel sollen am oberen Ende des Brennkanals auf die schräge Sohle aufgesetzt und an dessen unterem Ende als gebrannte Ziegel wieder herausgenommen werden; und zwar sollen beim Einsetzen der Ziegel, ebenso wie beim Ringofen, Heizschächte ausgespaart werden und wenn letztere beim Herabgleiten unter den auf der Mitte des Brennkanals in dessen Gewölbe angebrachten Heizlöchern ankommen, sollen sie von oben befeuert werden; der obere Theil des schräg geneigten Brennkanals soll also zum Ausschmauchen und Anwärmen der ungebrannten Ziegel, der mittlere Theil zum Brennen und der untere Theil zum Abkühlen der gebrannten Ziegel dienen. Dieser Ziegelofen erinnert an die bekannten continuirlichen Schachtöfen zum Kalkbrennen; erwägt man, welche Uebelstände bei diesen das Herabrutschen des Kalkes mit sich führt — bekanntlich liefern diese Oefen z. B. stets sehr vielen Kleinkalk — so ist zu befürchten, dass beim Herabrutschen von Ziegeln in einem geneigten Schacht noch viel mehr Schwierigkeiten entstehen müssen, namentlich dass die Heizschächte dabei zusammengedrückt werden, dass die im Ausschmauchen befindlichen Ziegel beim „Rutschen" zerdrückt werden etc. Die beabsichtigte Produktion des Ofens ist allerdings nur auf 3—4 Mille Ziegel pro Tag angegeben, so dass also der Querschnitt des Brennkanals nur klein ausfallen wird, was alle dergleichen Schwierigkeiten vermindern wird; immerhin aber werden dieselben nicht ganz zu vermeiden sein. —

Auf einen Brennofen mit ununterbrochenem Betrieb und transportabler Schmauchvorrichtung zur Herstellung reinfarbiger Verblendsteine liessen sich Fr. Engelhardt und

1) Alex. und Rufus Fach, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 37 p. 300; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 35 p. 325.
2) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1877 Nr. 14.

O. Bacher[1]) (D. R. P. Nr. 5625) ein Patent ertheilen. Die allgemeine Anordnung des Ofens sowie die Handhabung desselben stimmt mit den gewöhnlichen Ringöfen der bekannten lang gestreckten Form und aussen stehender Esse überein; nur die Vorrichtung zum Schmauchen, sowie die Art und Weise der Abführung der Wasserdämpfe wird als neu beschrieben. Für die gleichmässige Erwärmung des Ofeneinsatzes behufs Austrocknens und Abschmauchens ist ein fahrbarer Rost construirt, welcher nahezu die Länge der Ofenbreite besitzt und, auf 4 Rädern ruhend, in einen im Einsatz ausgesparten Raum seitlich durch die Eingangsthüren eingeschoben und von dort aus durch die ganze Ofenbreite befeuert werden kann. Für die Abführung der Wasserdämpfe ist über dem Ofengewölbe ein besonderes Kanalsystem angelegt. Unter dem Pflaster des Ofens ziehen sich zu jeder Seite des Rauchsammlers in der Längsaxe des Ofens zwei Sammelkanäle hin, von welchen Querkanäle über die ganze Ofenbreite ausgehen, die zwischen den Aufmauerungen der Heizschächte liegen. Von diesen Querkanälen aus gehen nach unten durch das Gewölbe Oeffnungen, welche in den Kanälen durch eiserne Glocken, ähnlich den Heizöffnungen verschliessbar sind. Diese Glocken haben Handgriffe, welche durch das Ofenpflaster hindurchgehen und dadurch also ohne Oeffnung der Kanäle gehoben und gesenkt werden können. Für jede mit 9 Heizlöchern in drei Reihen gedachte Ofenabtheilung sind so 6 Abzugsöffnungen für den Schmauch im Ofengewölbe hergestellt. Die beiden Hauptkanäle des Schmauchkanalsystems vereinigen sich an den Ofenenden und werden durch eine Bogenspannung vom oberen Rand der Böschung direkt in den Schornstein geführt, so dass die Wasserdämpfe ohne Hilfe des Rauchsammlers direkt abgeführt werden können. Durch den die ganze Ofenbreite einnehmenden fahrbaren Schmauchrost und die Abführung der Wasserdämpfe an vielen gleichmässig über das Ofengewölbe vertheilten Stellen, soll ein gleichmässiges Austreiben des Schmauches und eine Condensation von Wasserdämpfen innerhalb des frischen Einsatzes vermieden werden. — H. Stegmann[2]) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 4125) auf einen continuirlichen Ofen zum Brennen von Thonwaaren mit Gasfeuerung, welcher aus mehreren Abtheilungen besteht, die mit einander durch Kanäle verbunden sind und ebenso mit einem Rauchsammler. Zwischen je zwei Abtheilungen befinden sich in den Kanälen dichtschliessende Klappventile; neben ihnen liegen andere, für die Gasleitung des Generators; endlich dient ein Kanal zur Ueberleitung der Abhitze aus einer im Kühlen begriffenen Abtheilung in eine solche, deren Inhalt vorgewärmt resp. getrocknet werden soll. In diesem sehr beachtenswerthen Brennofen wird der Versuch gemacht, die Principien der

1) Fr. Engelhardt und O. Bacher, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 35 p. 325.

2) H. Stegmann, Stegmann's Zeitschrift für die ges. Thonwaarenindustrie 1878 Nr. 24 p. 561—566.

Generation und Regeneration in einem möglichst compendiösen Ofen zu verwerthen. Der Hauptgaskanal ist in die Mittelwand des Ofens gelegt und dadurch die Abkühlung des Gases möglichst verringert; die Ventile in dem Gaskanale sind vermieden; die Anordnung der Kanäle für Zuleitung von Gas und Luft in den Brennraum, die Abführung der verbrannten Gase andererseits, ist mit möglichster Rücksicht auf das Wesen der Gasfeuerung erfolgt. Es muss sich erst noch herausstellen, ob der neue Ofen für die grosse Praxis brauchbar ist. — Bührer's continuirlicher Brennofen, welcher im vorigen Jahresberichte[1]) geschildert wurde, wurde zur Patentertheilung angemeldet. Wie D.[2]) mittheilt ist das nachgesuchte Patent versagt worden, weil die wesentlichen Theile des Ofens und gerade diejenigen, auf welche die Patentansprüche sich gründen, nicht neu sind. —

H. Eisenecker[3]) erhielt auf einen Brennöfen mit absteigender Flamme ein Patent (D. R. P. Nr. 3334), welches eine gewisse Aehnlichkeit zeigt mit dem Minton'schen Ofen[4]). — Ueber die Anwendung der Gasfeuerung in der Keramik liegt ein ausführlicher, leider zur auszüglichen Mittheilung ungeeigneter Vortrag von Hesse[5]) vor. An der dem Vortrage folgenden Discussion betheiligten sich O. Bock und namentlich H. Escherich aus Schwandorf. — A. Eckhart[6]) veröffentlichte eine den Gegenstand fast erschöpfende Abhandlung über das Mauerwerk von Brennöfen, namentlich der Ringöfen. Es geht daraus hervor, dass in der Construktion der Ringöfen ganz besondere Regeln zu beobachten sind, um das Mauerwerk haltbar und seinem Zweck entsprechend zu gestalten. Ein solides Ofenmauerwerk erfordert demnach, das Vorstehende kurz zusammengefasst: 1) ein dem Feuer widerstehendes Baumaterial, welches im Mauerwerk nicht mehr schwindet, 2) sorgfältige Ausführung in Bezug auf recht enge und volle Fugen, 3) möglichst geringe Stärken der einzelnen Mauern, welch' letzteren aber durch Anwendung von Doppelmauern mit Strebezungen und gestampfter Sandfüllung die erforderliche, ihrem Zweck entsprechende Festigkeit zu geben ist und 4) eine zweckmässige Anordnung von sogenannten Trockenfugen an denjenigen Stellen des Ofens, an denen in Folge der Bewegung der Ofenmauern durch die Ausdehnung in der Hitze leicht Risse entstehen. Die Anwendung vorstehender Regeln auf die verschiedenen Ofensysteme bietet durchaus keine Schwierigkeiten und sollten dieselben

1) Jahresbericht 1878 p. 655.
2) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 12 p. 93.
3) H. Eisenecker, Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 2 p. 264.
4) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 665.
5) Hesse, Notizbl. des deutschen Ver. für Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 1 p. 56.
6) A. Eckhart, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 24 p. 191; 27 p. 215.

daher bei jedem Ofenbau berücksichtigt werden. — A. Dannenberg[1]) (in Wittenberg a/E.) liess sich eine eigenthümliche Einrichtung permanenter Heizschächte aus feuerfesten Steinen für Ringöfen patentiren (D. R. P. Nr. 3193), welche ein leichteres Einsetzen, gleichmässigen und reinen Brand u. s. w. bewirken. (Früher schon machte E. Hotop[2]) auf die Vortheile solcher Heizschächte aufmerksam.) — H. Stegmann[3]) bringt einen interessanten Ueberblick über die geschichtliche Entwickelung des Gasringofens, namentlich mit Bezug auf die Differenzen, welche neuerdings in den Ansichten von Hoffmann und Licht einerseits, und G. Mendheim andererseits zu Tage getreten sind. —

H. Seger[4]) führte Untersuchungen aus über die Zusammensetzung und Wirkung der Feuergase in den keramischen Oefen[5]). Eine umfassende Untersuchung des Verlaufs des Verbrennungsprocesses bei den einzelnen Ofensystemen in den verschiedenen Phasen des Brandes und in verschiedenen Zonen der Brennöfen, ist für die Praxis dadurch von Bedeutung, dass sie gestattet, dem Gewerbtreibenden Klarheit darüber zu verschaffen, mit welchen Mitteln er und andere arbeiten, welchen Erfolg Aenderung in der Handhabung seines Rüstzeuges erwarten lassen. Wenn eine solche Untersuchung nicht blos ein wissenschaftliches, dem Praktiker zunächst etwas fern liegendes Interesse haben sollte, sondern zugleich auch einen praktischen Werth, so musste sie in einem grösseren Maassstabe ausgeführt und auf möglichst viel Untersuchungsobjekte ausgedehnt werden. Es sind zwar in den letzten Jahren Untersuchungen der Feuergase (so z. B. von W. Olschewsky. d. Red.) publicirt worden, dieselben erstreckten sich jedoch blos auf eine Art von Oefen, auf die Ringöfen für die Ziegelindustrie; bei anderen Ofensystemen und in anderen keramischen Industriezweigen beruhen aber die Anschauungen über die in denselben stattfindenden Vorgänge mehr auf Vermuthungen, als auf einer sicheren Erkenntniss. Die Untersuchungen, welche in der angedeuteten Richtung Seitens der *chemisch-technischen Versuchsanstalt* bei der *Königlichen Porcellanmanufaktur* ausgeführt worden sind, erstreckten sich auf folgende Anlagen: A. Stehende Oefen. 1) Gewöhnlicher überwölbter Ziegelofen von Radzijewski in Heegermühle. 2) Zweietagiger Steingutofen der Firma F. S. Oest Ww. & Co. in

1) A. Dannenberg, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 1 p. 1.

2) Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 18.

3) H. Stegmann, Zeitschrift für die ges. Thonwaarenindustrie 1879 IV Nr. 9 p. 203.

4) H. Seger, Thonindustrie-Zeit. 1878 Nr. 48 p. 421; 50 p. 441; 51 p. 451; 52 p. 461; im Auszuge Stegmann's Zeitschrift für die ges. Thonwaarenindustrie 1879 Nr. 2 p. 26.

5) Die Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 7 p. 53 bringt den Wortlaut eines Vortrages von H. Seger über das nämliche Thema; an der dem Vortrage folgenden Discussion betheiligten sich W. Olschewsky, H. Escherich u. A., so dass dieselbe zu einer hochinteressanten wurde.

Berlin. 3) Stehender zweietagiger Porcellanofen der Königlichen Porcellanmanufaktur in Berlin. B. Liegende Oefen. 4) Ziegelringofen eines Heegermühler Ziegelwerks. 5) Liegender Ziegelofen, sogenannter Partialringofen des Splauer Thonwerks bei Wittenberg. 6) Steinzeugofen von Jos. Schult in Höhr. 7) Steinzeugofen für Mineralwasserkrüge von W. Zöller in Grenzhausen. 8) Ofen zum Brennen von Schmelzkacheln (ordinäre Fayence) von G. Schöffel & Sohn in Berlin. C. Oefen mit überschlagendem Feuer. 9) Ofen zum Brennen von Steinzeugröhren von Simon Peter Gerz I. in Höhr. 10) Ofen zum Brennen von Terracotten von E. March Söhne in Charlottenburg. 11) Porcellanofen der Berliner Porcellanmanufakturaktiengesellschaft vormals A. Schumann in Moabit. 12) Continuirlicher Gasofen der Königlichen Porcellanmanufaktur. Die Schlüsse, welche sich unmittelbar aus den in der Abhandlung ausführlich mitgetheilten *Analysen der Feuergase* ziehen lassen, sind kurz zusammengefasst folgende: 1) Treten in den Feuergasen durch mangelnden Luftzutritt oder durch ungenügende Mischung der Speiseluft mit den Destillationsprodukten des Brennmaterials reducirende Gase auf, so erscheinen dieselben in der Regel um so wasserstoffreicher, je grösser deren Menge ist und werden um so kohlenstoffreicher in je geringerer Menge sie auftreten. Die Kohlenwasserstoffe lassen sich deshalb im ersteren Falle meist als ein Gemenge von Grubengas und Wasserstoff, im letzteren als Aethylen und Grubengas auffassen. 2) Bei einer Abnahme der reducirenden Bestandtheile in den Feuergasen verschwinden zuerst der Wasserstoff und die Kohlenwasserstoffverbindungen, während das Kohlenoxyd in der Regel noch in namhafter Menge darin vorhanden ist, wenn die ersteren nicht mehr nachweisbar sind. In vielen Fällen ist sogar Kohlenoxyd noch nachweisbar, wenn bereits der Sauerstoff in erheblicher Menge die Oberhand in den Feuergasen erlangt hat, besonders dann, wenn die Temperatur des Ofens eine niedrige ist. 3) Das Auftreten von Rauch (oder Russ) ist zwar ein wahrscheinliches, aber ebensowenig ein absolut sicheres Anzeichen für ein Ueberwiegen der reducirenden Gase in der Feuerluft, als die Abwesenheit desselben das Ueberwiegen des Sauerstoffs andeutet. Das Auftreten von Rauch findet trotz entschieden oxydirenden Charakters der Feuerluft um so leichter und anhaltender statt, je niedriger die Temperatur des Ofenraumes ist; der Rauch ist aber oft schon völlig, namentlich bei hoher Brenntemperatur, verschwunden, während die Feuergase noch erhebliche Mengen von brennbaren Gasen enthalten. 4) Die Reihenfolge, in welcher die verflüchtigten noch brennbaren Verbindungen auf dem Wege durch den Ofenraum verbrennen, scheint folgende zu sein: Wasserstoff, Grubengas, Aethylen, Kohlenoxyd, Russ. In vielen Fällen, und dies um so mehr, je niedriger die Brenntemperatur war, konnte ein gleichzeitiges Vorhandensein von Sauerstoff und brennbaren Gasen in der Feuerluft constatirt werden. 5) Die in der Beschaffenheit der Feuergase hervortretenden Differenzen sind

nicht nur abhängig von der Construktion der Feuerstätten, der Menge und Art der Brennmaterialien und der Zwischenpausen zwischen dem Aufgeben derselben, sondern auch von der Zugrichtung, welche die Feuergase im Ofen haben. 6) Bei gleichmässiger Zuführung von Brennmaterial (Pultfeuerung) oder periodischer Zuführung vorgewärmten und entflammten Brennmaterials (Treppenrost) treten in aufeinander folgenden Zeiten nennenswerthe Schwankungen in der Zusammensetzung der Feuergase nicht ein, es sei denn, dass die Bedingungen für die Verbrennung überhaupt eine Veränderung erfahren. Dagegen treten bei periodischen Aufgaben von kaltem Brennmaterial sehr beträchtliche Differenzen hervor, welche bald ein starkes Ueberwiegen reducirender Gase, bald ein solches von atmosphärischer Luft, und zwar bis über das Zehnfache der theoretisch erforderlichen Menge herbeiführen. 7) Bei den Oefen mit senkrecht aufsteigender oder auf- und niedergehender Flamme treten grosse Differenzen in der Zusammensetzung der Flammengase in verschiedenen Ofenhöhen meist nicht hervor: wenn sich solche bemerkbar machen, so geschieht es meist in der Richtung, dass bei den Oefen mit aufsteigender Flammenrichtung die unteren Partien reicher an reducirenden Gasen resp. ärmer an freiem Sauerstoff erscheinen. Bei den Oefen mit überschlagendem Feuer sind bald in den unteren, bald in den oberen Ofentheilen die Gase etwas stärker reducirend. Bei den Oefen mit horizontaler Flammenrichtung findet sich constant ein starkes Ueberwiegen der atmosphärischen Luft in den oberen resp. vorderen Ofenpartien derart, dass meist in den oberen eine oxydirende und gleichzeitig in den unteren Theilen eine reducirende Atmosphäre herrscht. Eine Ausgleichung tritt erst ein bei sehr starkem Niederbrennen des Feuers; sehr starkes Feuern lässt aber in den oberen Ofenpartien nur zuweilen in geringerem Maasse und während kurzer Zeitdauer reducirende Ofengase hervortreten. 8) Nach Beendigung des Brandes tritt stets eine kräftige oxydirende Wirkung der Ofenatmosphäre ein. Geschieht nach dem Schluss des Brandes ein luftdichtes Verschmieren der Feuerungen, so nimmt der Sauerstoffgehalt bei noch zurückgebliebenen Kohlen in merklicher Weise ab, so dass auch unter diesen Umständen ein zeitweises oder lokales Auftreten von Kohlenoxyd während der Kühlperiode zu erwarten ist. 9) Bei denjenigen Industriezweigen, welche sich der relativ niedrigen Temperaturen bis zu beginnender Weissglut bedienen (Ziegel, Terracotta, ordinäre Fayence) ist der Charakter der Ofengase meist ein stark oxydirender. Die Schwankungen bei Zunahme der Kohlenstoffverbindungen gehen meist nur bis zur Grenze der neutralen Flamme oder bringen eine zeitweise schwache Reduktion hervor. Nur bei den Oefen mit horizontaler Flamme ist die reducirende Wirkung, aber nur in den unteren Ofentheilen, gewöhnlich eine sehr kräftige. 10) Bei denjenigen Industriezweigen, welche sich der höheren Temperaturen bedienen, ist der Charakter der Flamme theils während des ganzen Brandes, theils nur während einer Periode desselben ein stark redu-

cirender. Die Schwankungen gehen dabei im Allgemeinen von dem Punkte, bei welchem nur die Hälfte bis Zweidrittel der brennbaren Gase verzehrt werden können bis zur neutralen Beschaffenheit der Flamme oder bis zu schwach oxydirender Wirkung. Oft bleibt auch die reducirende Wirkung während langer Zeitperioden die vorherrschende. 11) Dem Gehalte an Eisenoxyd in den unreinen und porösen Thonen muss eine berücksichtigenswerthe Mitwirkung an der Verbrennung neben dem Sauerstoff zugeschrieben werden, der Art, dass dasselbe in einer reducirenden Atmosphäre einen Theil seines Sauerstoffs abgiebt, den es in einer darauf folgenden oxydirenden wieder an sich zieht. 12) Bei kalkhaltigen Thonen findet eine Verflüchtigung von Schwefelverbindungen, aus dem Thon oder Brennmaterial stammend, nur in einer reducirenden, nicht aber einer oxydirenden Ofenatmosphäre statt; bei einem geringen Ueberwiegen der reducirenden Gase tritt der Schwefel in Form von schwefliger Säure, bei einem starken Ueberwiegen in Form von Schwefelwasserstoff auf. 13) Bei den zinn- und bleihaltigen weissen Emailglasuren übt eine reducirende Atmosphäre keinen schädlichen Einfluss aus, wenn nur der reducirenden eine genügend kräftige und längere Zeit andauernde oxydirende Wirkung folgt; es scheint sogar, als ob eine abwechselnd reducirende, zuletzt aber jedenfalls oxydirende Wirkung für die Entwickelung einer reinen weissen Farbe günstig wirkt und das Hervortreten röthlicher Färbungen verhindert. 14) Beim Brennen des Porcellans findet in der Regel eine reducirende Wirkung der Ofenatmosphäre auf die Masse statt; ein zeitweises mässiges Vorwiegen reducirender Gase scheint der Entwickelung der weissen oder bläulichen Farbe desselben günstig zu sein: ein auch während langer Perioden hervortretender Luftüberschuss scheint jedoch keinen Nachtheil herbeizuführen. 15) Bei blau unter der Glasur gemaltem Porcellan zeigt sich ein um so stärkeres Aufkochen und eine minder lebhafte blaue Farbe, je stärker reducirend die Ofengase, besonders in den letzten Stadien des Brandes sind. — W. Olschewsky[1]) veröffentlichte Gasanalysen bei einem Ringofen mit Gasfeuerung nach dem Systeme von H. Escherich. — W. Olschewsky[2]) publicirte ferner einen ausführlichen Aufsatz (nach einem in Berlin gehaltenen Vortrage) über die Nutzanwendung des Zugmessers[3]) beim Ringofenbetrieb. —

W. Olschewsky[4]) entwirft eine Schilderung der Schwierigkeiten der Verblendstein- und Terracottenfabrikation,

---

1) W. Olschewsky, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 41 p. 328.

2) W. Olschewsky, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 20 p. 160; 21 p. 167.

3) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1247.

4) W. Olschewsky, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 16—19; Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 2 p. 256.

welche von grossem Einflusse sind: 1) auf die Erhaltung der scharfen Form und der Umrisse und 2) auf die vollständig reinfarbige und gleichmässige Oberfläche. Auf die scharf erhaltene Form hat schon der Trockenprocess einen verderblichen Einfluss, indem die Schwindung, die der Theorie zufolge eine nach allen Richtungen hin vollständig gleichmässige sein müsste, durch das Eigengewicht an der auf dem Trockenbett lagernden Fläche behindert wird. Diese Differenzen kann man bei Vollsteinen durch Nachpressen und bei Hohlsteinen durch Nachputzen noch beseitigen. Um Abweichungen vom Normalmaasse zu vermeiden, sehe man darauf, dass die Menge des Anmachwassers eine constante Grösse bleibe, weil bei grössern Differenzen die Schwindungen sehr variiren werden. Ein lufttrockner Stein darf in Betreff der scharf erhaltenen Form und der Umrisse nichts zu wünschen übrig lassen. Beim Brennen zeigen sich aber unüberwindliche Schwierigkeiten. Hierbei wird der Stein nicht nur durch die Eigenbelastung an der gleichmässigen Schwindung behindert, sondern durch die bedeutend grössere Last des auf ihm lagernden Ofeneinsatzes. Abweichungen von der scharfen Form werden um so stärker hervortreten, je stärker überhaupt die Schwindung des Materials ist und je höher man die Brenntemperaturen steigert. Die Schwierigkeiten, welche sich einer möglichst gleichmässigen und vollständig reinfarbigen Oberfläche entgegenstellen, sind mehrfacher Art: 1) Abweichende Farbennuance, bedingt durch die Beschaffenheit des Rohmaterials. Die Schichtungen ein und desselben Thonlagers zeigen so abweichende Eigenschaften, dass es häufig schwer fällt, für eine grosse Lieferung eine Farbennuance streng durchzuführen. Man thut am besten, das ganze Bedarfsquantum womöglich schon vor der Verarbeitung möglichst zu homogenisiren. 2) Abweichende Farbennuance, bedingt durch verschieden hohe Brenntemperaturen. Geringe Abweichungen in der Höhe der Brenntemperatur sind von sehr grossem Einfluss auf die Farbennuance und man wird um so mehr Misserfolge zu verzeichnen haben, je weniger man es bei der Verblendsteinfabrikation in der Gewalt hat, die Brenntemperatur in dem gewöhnlich sehr beträchtlichen Ofenquerschnitt zu einer gleichmässigen zu machen. 3) Verfärbungen, bedingt durch den Trockenprocess. Der Trockenprocess vollzieht sich naturgemäss an den Kanten der Steine schneller als an den glatten Oberflächen und daher wird von den Kanten aus die grössere Menge des Anmachwassers fortdunsten. Enthält der Thon lösliche Salze, so werden diese beim Trocknen an die Oberfläche geführt und namentlich an den Kanten angehäuft. Hierdurch sind Verfärbungen bedingt. 4) Verfärbungen einzelner Stellen der Verblendflächen während des Brennprocesses. Diese Misserfolge sind hauptsächlich auf die ungleichmässige Vertheilung der Verbrennungsgase resp. der Verbrennungsluft in dem grossen Ofenquerschnitt zurückzuführen. Die Einwirkung der Verbrennungsgase resp. der Verbrennungsluft auf die einzelnen Steinflächen ist eine ungleichmässige. Wegen der weiteren Details sei auf die

Abhandlung verwiesen. — W. Olschewsky[1]) stellte vergleichende Untersuchungen einiger Ziegelmaterialien im rohen und gebrannten Zustande an. Auf diese wichtige Ergebnisse in Aussicht stellende Arbeit (die am Schluss des Referates für die Keramik noch nicht beendigt ist — tt.) werden wir später noch zurückkommen[2]). —

W. Olschewsky[3]) publicirte eine Arbeit über die Theorie und Praxis des Glasirens und über Glasuren im Allgemeinen, die einen überaus wichtigen Beitrag zum Ausbau der keramischen Wissenschaft bildet, zur auszüglichen Mittheilung aber nicht geeignet erscheint. —

Die *Redaktion der Thonindustriezeitung*[4]) bringt über die Technik des Glasirens mit Salz folgende Notiz. Die Arbeit des Glasirens kann entweder im Ofenraum selbst oder in den Feuerungen vorgenommen werden. Im ersteren Falle sind im Ofengewölbe Einwurföffnungen so anzubringen, dass man von denselben aus den ganzen Ofeninhalt mit Salz bestreuen kann; in vielen Fällen geschieht das Einwerfen durch die Oeffnungen im Gewölbe, durch welche die Flammen abziehen. Ist bei der Anlage des Ofens auf die Herstellung von Salzglasur nicht Rücksicht genommen, so kann das Einbringen des Salzes auch durch die Feuerungen geschehen. Es ist dies bei den letzten sehr lebhaft unterhaltenen Feuern des Brandes vorzunehmen, nachdem der Einsatz nahezu seine normale Schwindung erreicht und der Scherben begonnen hat, sich zu verdichten. Bei recht lebhafter Glut auf den Rosten wird in jede Feuerung eine kleine Schaufel von etwa 2—3 Kilogrm. Salz über die glühenden Kohlen geworfen und dann soviel Holz nachgelegt, dass der Ofenraum gut mit der Flamme erfüllt wird. Die Operation muss mehrmals in Zwischenräumen von 10—15 Minuten wiederholt werden. Bevor man sich über die Anzahl der für ihr Material und ihre Ofendimensionen vorzunehmenden Salzungen eine bestimmte Norm bilden kann, ist es nöthig, durch Ziehproben sich von der Wirkung des Salzes auf den Scherben zu überzeugen. Selbstverständlich werden durch die den Ofen erfüllenden Salzdämpfe nicht nur die eingesetzten Waaren, sondern auch die Ofenwände angegriffen, und die letzteren müssen völlig mit einer Glasur überzogen sein, ehe die Einwirkung auf den Einsatz eine normale wird, weil im anderen Falle die porösen Ofenwände einen grossen Theil der Salzdämpfe aufsaugen. Je dichter der Scherben und je höher die Temperatur gesteigert werden kann, desto besser „greift" das Salz und desto weniger Salz ist erforderlich. Die Menge des

1) W. Olschewsky, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 46 p. 369; 47 p. 378; 48 p. 384; 49 p. 393; 50 p. 401.

2) Inzwischen ist diese vorzügliche Arbeit als Broschüre erschienen. Siehe unter *Literatur aus der Keramik*. D. Red.

3) W. Olschewsky, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 40 p. 320; 41 p. 328; 42 p. 335.

4) Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 17 p. 150.

erforderlichen Salzes ist abhängig von der Dichtigkeit des Einsatzes resp. der Grösse der Oberfläche derselben. Bei kleinen Gegenständen, wie Mineralwasserkrügen, braucht man bei einem Ofeninhalt von ca. 20 Cubikmeter 100—120 Kilogrm.; bei Wasserleitungsröhren kommt man mit einem geringeren Quantum aus. Ein Verstopfen der Feuerkanäle durch das Salz ist nicht zu befürchten, vielmehr findet ein allmäliges Ausfressen derselben durch die allmälig stark werdende und abfliessende Glasur des Mauerwerks statt. (Ist es an dem, dass das *Glasiren mit Chlorkalium* eine härtere Glasur gäbe als das mit Kochsalz? d. Red.) —

Lindhorst[1]) macht Mittheilungen über blei- und zinnfreie Emailglasur. In der Steingut- und Fayencefabrikation begegnet man schon längst den bleifreien Glasuren, welche man in diesem Fall als Barytglasuren bezeichnen kann, obgleich damit keineswegs gesagt ist, dass Baryt der einzige Körper sei, der dem Bleioxyd substituirt, eine brauchbare Glasur geben kann; es lassen sich Zinkoxyd, Kalk allein, Thonerde und andere auch noch dazu verwenden, doch haben die damit hergestellten Glasuren den Nachtheil, dass sie nach dem für diesen Zweck gebräuchlichen Glattbrande, trotzdem sie schönen Glanz und bedeutende Härte besitzen, trübe erscheinen, wenn sie auch bei der Frittung zum völligen klares Glas geflossen waren und dass sie erst bei höherer Temperatur wieder klar fliessen. Die guten Eigenschaften einer solchen Kalkthonerdeglasur bestimmten den Verf. zu dem Versuche, einen stark kalkhaltigen Diluvialthon so weit mit Alkali und, damit die grosse Menge Thonerde der Leichtschmelzbarkeit nicht hinderlich, auch nicht zu viel vom Schmelzmittel erforderlich wird, mit Sand zu versetzen, dass das daraus geschmolzene Glas nach dem Malen als Glasur für denselben Thon gelten kann bei einer Temperatur, welche nur unbedeutend höher liegt, als der Glattbrand für Ofenkacheln. Dem Verf. stand ein Diluvialthon aus der Gegend von Eberswalde mit 18 Proc. kohlensaurem Kalk, 30 Proc. Quarz, 12 Proc. Feldspath bestehend zu seiner Verfügung. Die daraus hergestellte Glasur hat einen Zusatz von 20 Proc. Sand, 7,5 Proc. Natron und 7,5 Proc. Kali, sie ist für Veltener Thon ebenso geeignet wie für den Eberswalder und schmilzt glatt bei einer Temperatur, die sich um die Mitte zwischen Silber- und Goldschmelzhitze bewegt. Da der verwendete Thon über 5 Proc. Eisenoxyd enthält zeigte die Glasur eine gelbe Farbe, welcher Uebelstand, weil mit bekannten Materialien gearbeitet wurde, leicht zu beseitigen war, indem der analytischen Zusammensetzung entsprechend hallische Erde oder Feldspath dem Thone substituirt wurden. Es wird die Glasur, die ungefähr ein $2\frac{1}{2}$ Silikat ist, wie folgt bereitet: 50 Sennewitzer Erde, 10 Feldspath, 20 Kreide, 5 Magnesit, 10 Potasche, 15 Soda, 35 Sand, oder Kali auf Feldspath berechnet: 50 Sennewitzer Erde, 55 Feldspath, 20 Kreide,

1) Lindhorst, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 31 p. 282.

5 Magnesit, 15 Soda, 25 Sand werden zum klaren Glas geschmolzen und gemahlen. Die Glasur fliesst bei der angegebenen Temperatur zum opaken Glase auf dem Eberswalder wie Veltener Thone und hält auf demselben ausgezeichnet; auch nach anhaltendem Kochen mit Kochsalzlösung sowol, als nach trocknem Erhitzen zeigen sich Haarrisse nicht. Die gefärbte Unterlage verhindert allerdings, dass die Glasur völlig weiss erscheint, da sie nicht ganz undurchsichtig ist. Auch diesem Uebelstande kann leicht begegnet werden, wenn man die genannten Thone mit stark durch Sand und Kreide gemagerte weissbrennende Thone ganz dünn engobirt. Es lässt sich dies sehr gut bewerkstelligen, indem man dieselben noch feucht mit dem weissen Schlicker mittelst eines Pinsels bestreicht, im Uebrigen wie gebräuchlich verfährt. Die nach obiger Methode erhaltenen Kacheln geben den besten mit Zinnglasur hergestellten an Güte nichts nach und sind billiger als diese; ausserdem wird der für die Arbeiter so ungesunde Verkehr mit der Bleiglasur bei dieser Fabrikation vermieden. Die Glasur lässt sich auch recht schön färben; besonders hervorzuheben sind Kobaltblau, Kupferblaugrün und Manganviolett, wozu bis 5 Proc. der betreffenden Oxyde ausreichend sind. — Zur Carbonisirung von Thon, Gyps, Kreide, porösen Steinen etc. bringt G. H. Smith[1]) (in New-York) (D. R. P.) die Gegenstände nach der Formung, eventuell auch nach dem Brennen, in ein Bad von Kohlenwasserstoffen, vorzugweise Kohlentheer, Theeröl oder Pech, und erhitzt nach der Tränkung in einem Ofen soweit, dass die aufgenommene Substanz unter Zurücklassung von Kohlenstoff zersetzt wird. Der ausgeschiedene Kohlenstoff erfüllt dabei die Poren, macht die Gegenstände für Flüssigkeiten undurchdringlich, intensiv schwarz und verleiht ihnen hohe Politurfähigkeit. Roher Gypsguss oder Kreide können in dieser Weise zuerst schwarz gefärbt und dann geschnitzt, gedreht und polirt werden. Feuerfeste Tiegel gewinnen durch die in ihren Poren ausgeschiedene Kohle an Feuerfestigkeit. —

Lindhorst[2]) macht sehr beachtenswerthe Mittheilungen über die Farben der persischen oder rhodoser Fliesen. Diese Fliesen, die auf den sandsteinartigen beinahe 90 Proc. Kieselsäure enthaltenden Scherben mit einer Engobe von fast gleicher Zusammensetzung versehen sind, zeigen unter einer Bleiglasur, deren Zusammensetzung ungefähr einem Zweiundeinhalbsilicat entspricht, nur wenige, aber prächtige Farben. Es musste von vornherein darauf verzichtet werden, mittelst der chemischen Analyse die genaue Zusammensetzung der für die Malerei der Fliesen verwendeten Farben festzustellen, da der blosse Augenschein leicht überzeugt, dass dieselben mit Ausnahme des Eisenroth und Gelb von der Glasur gelöst sind, und die Analyse der von der Unterlage durch

1) G. H. Smith, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 29 p. 235; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 289.
2) Lindhorst, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 34 p. 311.

Abschleifen befreiten Glasur nur unvollkommenen Aufschluss darüber geben kann. Erfahrungen auf diesem Gebiete der Farbentechnik und Versuche nach der Richtung führten schliesslich zu Farben, welche den alten entsprechend, zur Erzielung gleicher Effekte geeignet sind. An reinen Farben finden sich auf den Fliesen Kobaltblau, Kupferblau, Kupfergrün, Antimongelb, Eisenroth, Manganviolett und zu den Conturen Schwarz. Die übrigen Farbentöne sind aus diesen gebildet. So finden sich Uebergangsstufen zwischen Kupferblau und Kobaltblau, sowie zwischen beiden und Gelb. Auf letztere Art sind die meisten Nüancen von Grün erzielt worden, doch kommt auch reines Kupfergrün vor. Bezüglich der einzelnen Farben bemerkt der Verf. Folgendes. *Dunkelblau* lässt sich herstellen durch Fritten von wechselnden Mengen Kobaltoxyds mit der Glasur der Fliesen, ebenso gelangt man zum *Kupferblau* und *Kupfergrün*, welche sich in ihrer chemischen Zusammensetzung nur durch den grösseren oder geringeren Gehalt an Kupferoxyd unterscheiden, wenn man Kupferoxyd mit der Glasur frittet. Will man lebhafteres Blau haben, so setzt man zur Fritte etwas Potasche hinzu. *Manganviolett* wird aus Braunstein wie obige erhalten. Ein Zusatz von Salpeter zur Fritte führt zur Erzielung einer schöneren Farbe. Das *Gelb* der persischen Fliesen wird erzielt, indem Neapelgelb mit einem Gemisch aus einem Theile gebrannten weissbrennenden Thones, zwei Theilen Sandes und einem Drittel der Glasur soweit versetzt wird, bis der gewünschte gelbe Thon erreicht ist. Wird über dieses Gelb Kupferblau gelegt, so erhält man das so häufig angewendete *Grün;* auch zu Deck's schönen Imitationen persischer Muster scheint, sagt der Verf., das Grün auf diese Art hergestellt zu sein. Setzt man bei diesem Versuch dem Kupferblau etwas Kobaltblau hinzu, so gelangt man zu den blaugrünen Nüancen. *Eisenroth*, *Persisch-Roth* in den verschiedenen Nüancen wird erhalten, wenn dasselbe Gemisch, welches, dem Neapelgelb hinzugefügt, persisch Gelb ergab, in gleicher Weise mit den verschiedenen gebrannten Ockern versetzt wird, auch kann direkt Eisenoxyd, wie man es durch Glühen von Eisenvitriol erhält, den Ockern substituirt werden, das so erzielte Roth ist aber etwas dunkler als das der alten Fliesen. Will man feurigeres Ziegelroth haben, so nimmt man statt der natürlichen Ocker künstlich hergestellte, wie Verf. sie in der Thonindustrie-Zeitung früher beschrieben hat. Das Schwarz der Conturen endlich scheint ein Chromschwarz zu sein, und ist dieses vielleicht durch Glühen von Chromeisenstein erhalten. — C. Sarnow[1]) stellte Untersuchungen an über den schwarzen Glanz auf Thonwaaren. Indische Thonwaaren zeigen zuweilen eine eigenthümliche schwarze glänzende Oberfläche, welche für eine dünne Glasurschicht gehalten wurde. Der Verf. hat

---

1) C. Sarnow, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 5 p. 36; 20 p. 177; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 254; Industrie-Blätter 1879 Nr. 22 p. 187; Dingl. Journ. 233 p. 471 (im Auszuge Notizbl. des deutschen Vereins für die Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 2 p. 266).

aber neuerdings gefunden, dass dieselbe auf eine andere Weise gebildet wird. Reibt man nämlich einen Thon mit einem harten, mit glatter Oberfläche versehenen Körper, so wird derselbe glänzend, und zwar um so mehr, je fetter er ist. Der Glanz verliert sich in Folge der Einwirkung von Feuchtigkeit oder ähnlichen Einflüssen nach einiger Zeit, wird aber bleibend, wenn man den Thon einem geeigneten Feuer aussetzt. Verschiedene antike Thonwaaren haben einen solchen durch Poliren entstandenen Lüster aufzuweisen. In gewöhnlicher Flamme gebrannt, verändert sich natürlich die dem Thon nach dem Brennen eigenthümliche Farbe nicht, brennt man aber in reducirender, stark russender Flamme, so nimmt die Oberfläche einen noch tiefer schwarzen Thon an wie der übrige Scherben, der Glanz wird erhöht, und die oberste Schicht wird so dicht, dass sie für Wasser fast undurchlässig ist. Verschiedene Sorten von Thonen sind in der angegebenen Weise behandelt worden, unter anderen Veltener Thon, Thon aus Neinstaedt am Harz, ein fetter Thon aus Inowraclaw u. a. Das Resultat war durchweg ein gutes. Das beste lieferten indess die fetteren Thone, welche oft einen sehr schönen Graphitglanz annahmen. Ganz besonders that dies der rothe Thon von Salem in Indien, welcher häufig auch sehr schöne Anlauffarben zeigte. Da derselbe nahezu 16 Proc. Eisenoxyd enthält und überhaupt alle die genannten Thone mehr oder weniger Eisenoxyd besitzen, so lag es nahe zu vermuthen, dass dieses in Folge der Reduktion eine bedeutende Rolle bei der Erzeugung der dichten und glänzenden Oberfläche ausübe. Es wurden, um dies zu bestätigen, einige Thonplatten direkt mit feinvertheiltem Eisenoxyd eingerieben; sie liessen sich aber, da das Eisenoxyd magernd auf den Thon wirkt, schlecht poliren und gaben auch beim Brennen nicht das gewünschte Resultat. Sodann wurde der Versuch in entgegengesetzter Richtung angestellt, indem einige Platten von Zettlitzer Kaolin, welcher nahezu eisenfrei ist, polirt und gebrannt wurden. Das Poliren war in diesem Falle nicht leicht, da die Platten aus lufttrockenem Kaolin bei geringem Druck zu Pulver zerfallen, allein nachdem es gelungen war, ihnen bei einiger Sorgfalt eine glänzende Oberfläche zu geben, war das Resultat beim Brennen in russender Flamme ein sehr gutes; die Oberfläche wurde sehr tief schwarz, hob sich sehr von dem grauschwarzen porösen Scherben ab und zeigte eine bei weitem grössere Dichtigkeit, wie dieser. Es war also darnach weniger das reducirte Eisenoxyd, als die Einwirkung der Kohle auf den gut polirten Scherben, welche das gewünschte Resultat hervorrief. Zum Poliren des Thones eignet sich jeder harte Körper mit glatter Oberfläche, namentlich Achat und Glas. Gebrannt wurden die polirten Gefässe, indem sie, wenn sie ganz geschwärzt werden sollten, in einem grössern Gefäss in Sägespäne eingehüllt und dann in einen Ofen geschoben wurden, welcher heiss genug war, die Sägespäne zu entzünden. Von diesen waren so viele in das Gefäss eingedrückt worden, dass die hervorgebrachte Temperatur genügte, die rohen Scherben hinlänglich hart zu brennen. Bevor die von den Spänen herrührende

Kohle völlig verbrannt war, wurde das Gefäss aus dem Ofen genommen und abgekühlt. Sollte ein Gefäss nur innen geschwärzt werden, so wurde es natürlich nur innen mit Spänen angefüllt, erhielt aber aussen Oxydationsflamme. Der Vorgang bei der Hervorbringung einer glänzend schwarzen, dichten Oberfläche auf diesem Wege ist leicht zu erklären: Polirt man ein Thongefäss durch Reiben, so wird der Thon an der Oberfläche natürlich comprimirt, setzt man ihn alsdann in einer russenden Ofen-Atmosphäre einer geeigneten Temperatur aus, die hoch genug ist, das gebundene Wasser auszutreiben, so werden die entstandenen Poren alsbald mit Kohle erfüllt; diese Kohle kann, da die Atmosphäre reducirend bleibt, nicht verbrennen und wird, sobald der Thon schwindet, sobald also die Thonkörperchen einander genähert werden, in den Poren comprimirt, wird dadurch glänzend und dicht. — H. Seger[1]) untersuchte eine mattschwarze Dachsteinglasur. —

Ueber die Abänderung der Form der Muffel zum Brennen und Decoriren von Porcellan liegen einige Mittheilungen vor[2]). Bekanntlich stellte man bisher meist Muffeln aus einem Stück dar. Der stets bald eintretende Bruch liess Verbesserungen dringend nothwendig erscheinen. Dann fing man an, die Muffel aus mehreren Theilen herzustellen, indem man den Boden und die Seitenwände im noch grünen Zustande in Stücke schnitt. Den Fugen entlang bohrte man Löcher, um Befestigungsnuten aufzunehmen. Diese Nuten haben den Nachtheil, dass sie unbequem und theuer sind. Dalifol, L. Huel & Comp. stellten dann Muffeln aus Platten von ca. 0,30 Meter mal 0,30 Meter her. Die Platten haben Wulste und entsprechende Auskehlungen. Ende 1876 construirte Pollard eine Muffel ganz verschiedener Art. Die Muffel wurde aus Ziegelsteinen construirt, welche der Länge nach mit ellipsoidischen Löchern durchbohrt waren. Durch Vorsprünge und Auskehlungen von den Enden wurden die Steine in Verband gebracht. Die Flamme streicht durch die ellipsoidischen Oeffnungen. Die durch diese Steine gebildete Wanddicke der Muffel betrug 0,03 Meter. Es zeigte sich der Uebelstand, dass durch die bald eintretenden Fugenrisse Rauch in die Muffel eindrang. Ein Hauptnachtheil war der, dass diese Muffel wegen der grossen compakten Masse an feuerfestem Thon sehr viel Brennstoff consumirte. Im Februar 1878 stellten A. Dalifol, L. Huel & Comp. eine Muffel mit übereinandergesetzten Kasten her. Diese übereinandergesetzten Kasten bringen die Wirkung zweier Muffeln hervor. Der Zwischenraum zwischen beiden wird von der Flamme durchspült. Diese Muffel scheint die empfehlenswertheste zu sein. — W. Olschewsky[3]) publicirte eine werthvolle Schilderung der Bunz-

1) H. Seger, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 30 p. 271.

2) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1878 Nr. 51 und 52; 1879 Nr. 1; Notizbl. des deutschen Vereins für Ziegelfabrikation 1879 XV Heft 2 p. 266.

3) W. Olschewsky, Notizbl. des deutschen Vereins für Ziegelfabrikation 1879 XV Heft 2 p. 204; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 29 p. 231; 30 p. 239.

lauer Geschirrfabrikation[1]). — Lessing[2]) schrieb einen Bericht über die Kunsttöpferei in Paris 1878. —

Sidney G. Thomas[3]) (in Battersea, London) liess sich eine Convertermasse (ein feuerfestes Material als Ofenfutter)[4]) patentiren (D. R. P. Nr. 5869 u. 6080). Welche Wichtigkeit auch das kaiserliche Patentamt diesem Gegenstand beilegt, geht daraus hervor, dass dasselbe den Wortlaut der beiden ertheilten Patente in dem von ihm herausgegebenen „Patentblatt" veröffentlicht, was es noch mit keinem andern Patent gethan hat. α) Das *erste* dieser Patente betrifft das Verfahren zur Herstellung von feuerfesten basischen Ziegeln aus magnesiahaltigem Kalkstein mit geringen Mengen von Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, Formen der Masse zu Ziegeln und Brennen derselben bei Weissglühhitze[5]). Es wird dazu am besten ein stark thonerdehaltiger, magnesiahaltiger Kalkstein genommen, der von Natur aus 3—4$^1/_2$ Proc. Thonerde und 5—9 Proc. Kieselerde mit oder ohne etwas Eisenoxyd, welches 2 Proc. nicht übersteigen soll, enthält. Wenn ein Material von dieser Zusammensetzung nicht vorhanden ist, so kann eine Mischung von gleicher Zusammensetzung gemacht werden, indem man einen reinern, magnesiahaltigen Kalkstein mit so viel Thon oder Thonschiefer oder selbst mit einer sehr thonerdehaltigen Hochofenschlacke oder mit einem sehr thonerdehaltigen Kalkstein mischt, so dass er die gewünschte Zusammensetzung erhält. Ein gutes Verhältniss besteht aus 8 oder 9 Proc. Kieselerde, 4 Proc. Thonerde, 1$^1/_2$ Proc. Eisenoxyd. Der gebrannte Ziegel soll zwischen 70 und 80 Proc. Kalk und Magnesia enthalten, der Rest aus Kieselerde, Thonerde und etwas Eisenoxyd bestehen. Je mehr Magnesia dabei vorhanden ist, desto besser ist es. Die Kieselsäure im gebrannten Ziegel soll in keinem Falle 20 Proc. übersteigen. Die natürliche oder künstliche Mischung wird mit etwas Wasser

1) Jahresbericht 1877 p. 577.

2) Lessing, Notizbl. des deutschen Ver. f. Fabrikation von Ziegeln etc. 1878 XIV Heft 4 p. 358.

3) Sidney G. Thomas, Thonindustrie-Zeit. 1878 Nr. 21 p. 170; 24 p. 214; 26 p. 235; Notizbl. des deutschen Ver. f. Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 2 p. 258; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 249 und 250; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1026.

4) Vergl. die Beschreibung des Thomas-Gilchrist-Processes, d. Jahresbericht p. 60.

5) L. Erdmenger macht darauf aufmerksam (Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 23; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 25 p. 258; Notizbl. f. Fabrikation von Ziegeln XV Heft 2 p. 259), dass er die von Thomas beschriebene Masse bereits 1873 dargestellt habe (vergl. Jahresbericht 1873 p. 514). Die von Erdmenger beim kaiserl. Patentamte beantragte Nichtigkeitserklärung des Patentes 5809 ist am 22. Nov. 1879 dahin entschieden worden, dass die Einsprechenden abgewiesen und in die Kosten verurtheilt wurden, weil die früher von Erdmenger hergestellten basischen Ziegel „einen ganz anderen Zweck im Auge gehabt". Erdmenger hält diese Entscheidung nicht für thatsächlich begründet und spricht seine Meinung über diesen Punkt in eingehender Weise aus, vergl. Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 49 p. 394; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 49 p. 456.

sehr fein gemahlen, die Mischung so gleichartig als möglich gemacht und unter beträchtlichem Drucke zu Ziegeln geformt. Die Ziegel werden bei gelinder Wärme getrocknet. Sie werden dann bei einer intensiven Weissglühhitze gebrannt, bis die ganze Thonerde und Kieselsäure eine Verbindung mit dem Kalk und der Magnesia gebildet hat. Diese sehr hohe Temperatur (beträchtlich höher als die, bei welcher feuerfeste Thonziegel gebrannt werden) ist unbedingt nothwendig zur Erzeugung guter basischer Ziegel. Die basischen Ziegel darf man nicht in Berührung mit kieselerdehaltigen Ziegeln im Ofen kommen lassen. Der Boden des Ofens kann aus basischen Ziegeln construirt werden. An allen Punkten, wo kieselerdiges Material berührt werden könnte, muss eine Lage von Talk (kieselsaure Magnesia) oder von anderm neutralen, feuerfesten Material, wie Graphit, dazwischengesetzt werden, oder das ganze Innere des Ofens kann aus diesen basischen Ziegeln construirt werden. Es kann wünschenswerth sein, vor der Herstellung der ganzen Mischung für die Ziegel Versuchsziegel zu machen von so nahe als möglich der oben angegebenen Zusammensetzung und diese Versuchsziegel nach dem Trocknen bei sehr intensiver Temperatur zu brennen, und zwar nicht weniger als 18 Stunden lang. Wenn alsdann das Versuchsstück einen harten, compakten Ziegel bildet, so hat das gebrauchte Material die richtige Zusammensetzung. Wenn es geschmolzen ist, so ist zu viel Thonerde oder Eisenoxyd vorhanden. Wenn das Versuchsstück spröde ist und an der Luft bald in Stücke zerfällt, so ist zu wenig bindendes Material dabei. Die Ziegel sollen sowol vor als während des Gebrauchs so viel als möglich trocken bewahrt werden. Diese Ziegel, heisst es schliesslich, sind besonders werthvoll zur Ausfütterung von *Bessemer-Convertern* (vergl. Seite 60) und von Siemens-Martin-, Pernot-, Ponsard- und anderen offenen Herdstahlöfen, wo verlangt wird, Phosphor mittelst einer basischen Schlacke zu entfernen.

β) In der *zweiten* Patentschrift, welche die Benutzung von Wasserglas bei der Herstellung von Ofenfuttern betrifft, sagt Thomas u. A.: Meine Neuerungen in der Erzeugung von Stahl und Flusseisen bestehen darin, dass ich den Ofen, in welchem der Stahl oder das Flusseisen erzeugt wird, mit feuerbeständigen und basischen Substanzen ausfüttere, welche bei hohen Temperaturen cohärent bleiben und die Bildung einer basischen Schlacke ermöglichen. Wenn man mit einer basischen Schlacke arbeitet, so ist es möglich, fast den ganzen in dem zu bearbeitenden Roheisen enthaltenen Phosphor zu entfernen und auf diese Weise guten Stahl oder Flusseisen aus stark phosphorhaltigem Roheisen darzustellen. Die Schlacke darf höchstens 35 Proc. Kieselsäure enthalten. Verf. hat 8 und 10 Proc. Phosphorsäure in der (circa 12 Proc. Kieselsäure enthaltenden) Schlacke gefunden, welche sich in einer mit einer der hier beschriebenen Mischungen ausgefütterten Bessemer-Birne bildete. In diesem Falle gingen nur 3 Proc. des in dem Roheisen enthaltenen Phosphors in den Stahl über. Eine ungefähr 16

Proc. Kieselsäure enthaltende Schlacke entfernt den Phosphor in sehr wirksamer Weise. Wenn die Bessemer-Birne mit einer stark kieselsäurehaltigen Substanz ausgefüttert ist, so kann die basische Schlacke nicht erfolgreich unterhalten werden, und es wird wenig oder gar kein Phosphor entfernt. Verf. benutzt zur innern Ausfütterung des Bessemer-Ofens die folgenden Materialien. Er nimmt gemahlenen Kalk, der so frei als möglich von Phosphorsäure ist, und mischt denselben mit ungefähr 5 bis 15 Proc. Gewichtstheilen einer Lösung von Wasserglas in einer Stampfmühle oder einem Mörser, oder mischt ihn mit ungefähr derselben Menge Thon- oder Thonschiefer oder mit 10 bis 20 Proc. gemahlener Hochofenschlacke aus Eisenwerken oder mit Erzofenschlacke aus Kupferwerken. Portlandcement oder jeder ähnliche hydraulische Cement oder jeder hydraulische Kalk oder irgend ein natürliches Magnesiasilicat kann ebenfalls als Bindemittel benutzt werden. Verf. hat eine Mischung von 3 Thln. Kalk mit 2 Thln. Portlandcement für sehr zweckentsprechend gefunden. Magnesiakalkstein, Magnesia, kohlensaure Magnesia, Kalk oder kohlensaurer Baryt können in diesen Mischungen für Kalkstein substituirt werden, doch ist Kalkstein gewöhnlich vorzuziehen. Die Natronsilicatlösung hatte ein specifisches Gewicht von 1,5. Doch können auch weniger starke Lösungen gebraucht werden, und es ist in der That wünschenswerth, die Lösung genügend zu verdünnen, um die ganze Masse anzufeuchten. Es ist im Allgemeinen rathsam, diesen Mischungen, wenn sie kein Wasserglas enthalten, 2 bis 5 Proc. einer Wasserglaslösung zuzusetzen. So erweist sich eine Mischung von 80 bis 85 Thln. Kalk mit 5 Thln. einer Natronsilicatlösung und 10 Thln. Thon oder Hochofenschlacke als sehr zweckmässig. Kalkarten, welche von Natur aus genügende Mengen Kieselsäure und Thonerde enthalten, um als Bindematerial zu wirken, können manchmal allein, oder falls sie soviel Kieselsäure und Thonerde enthalten, dass sie nicht feuerfest wären, mit reinerm Kalk gemischt angewendet werden. Doch ist der Zusatz von ein wenig Natronsilicat auch in diesem Falle wünschenswerth. Kalk mit ungefähr 2 oder 3 Proc. Eisenerz (am besten Rotheisenstein oder die Eisenoxydrückstände, welche man bei der Schwefelfabrikation erhält) mit dem Zusatze von 5 oder 6 Proc. einer Natronsilicatlösung kann ebenfalls verwendet werden. Auch kann gebrannter Kalk in geringem Verhältnisse mit dem Kalke in allen diesen Mischungen gemengt werden. Verf. hat gefunden, dass gewöhnlicher Kalk oder Kalkstein oder Magnesia für sich allein keine günstigen Resultate ergeben. Bei Bereitung dieser Mischungen soll darauf Bedacht genommen werden, dass sie nur einen niedrigen Silicatgehalt haben. Es hat sich gezeigt, dass ein Mehr als 12 Proc. Kieselsäure in der getrockneten, jedoch nicht calcinirten Mischung nicht nur dem feuerbeständigen Charakter der Mischung, sondern auch der Bildung einer basischen Schlacke hinderlich ist. Es ist im Allgemeinen wünschenswerth, der Füllung in der Bessemer-Birne Eisenerze (nicht sehr kieselsäurehaltige) oder Kalk oder andere starke basische Substanzen zuzusetzen, um den basischen Charakter der

Schlacke zu wahren. Es ist besser, das Eisenerz in geschmolzenem Zustande zuzusetzen. Dies kann jedoch nicht mit Erfolg geschehen, wenn kieselsäurehaltige Auskleidungen oder Ausfütterungen angewendet werden. Sämmtliche oben beschriebenen Mischungen werden entweder in feuchtem Zustande in der Weise ausgestampft, wie die Bessemer-Birnen jetzt gewöhnlich ausgefüttert werden, oder es können aus diesen Mischungen Ziegel geformt werden. Die Giesspfanne, in welche das umgewandelte Metall abgelassen wird, soll auch mit einer basischen Mischung der oben beschriebenen Art ausgefüttert sein. Wenn die Mischung eingestampft werden soll, so wird hierzu am besten Kalk mit 10 bis 15 Proc. Natronsilicat verwendet. Sollen jedoch Ziegel daraus geformt werden, so ist es besser, Kalk mit Thon oder Schlacke, wie oben erwähnt, zu verwenden. Eine solche Mischung giebt vortreffliche Ziegel, und in dieser Form ist die Mischung zur Verwendung am geeignetsten. Die in der Birne verwendeten Düsen werden annähernd aus denselben Materialien hergestellt wie die Ausfütterung. So ist z. B. ein Gemenge von 85 Thln. gemahlenen Kalkes mit 10 Thln. Thon und 5 Thln. einer Natronsilicatlösung vorzüglich geeignet zur Bildung von Düsen. Auch stellt Verf. Düsen aus einer Mischung von gemahlenem Kalk und Eisenoxyd im Verhältniss von 94 Gewichtsthln. Kalk mit 2 bis 6 Gewichtsthln. Eisenerz her (am besten Rotheisenstein oder den bei der Schwefelsäurefabrikation bleibenden fast ganz aus Eisenoxyd bestehenden Rückstand). Ziegel und Düsen sollen gewöhnlich, nachdem sie bei mässiger Temperatur getrocknet wurden, vor ihrem Gebrauche sehr stark gebrannt werden. Wenn Ziegel aus Kalk und Natronsilicat gemacht werden, sollen sie nicht gebrannt, sondern nur bei mässiger Hitze getrocknet werden. Die Ziegel und Düsen sollen in eine der oben angeführten basischen Mischungen eingesetzt werden. Bei Anwendung der basischen Ausfütterung ist es oft wünschenswerth, die Phosphor enthaltende Schlacke vor dem Zusatz des Spiegeleisens oder Manganeisens abzustechen. Dies kann bequem in die Giesskelle geschehen, welche ziemlich gross sein soll. Bei Ausführung des Siemens-Martin- oder eines andern offenen Flammofenprocesses zur Erzeugung von Stahl und hämmerbaren Gusseisens arbeitet Verf. gleichfalls mit einer basischen Schlacke, und füttert den Ofen oder jene Theile desselben, welche mit dem geschmolzenen Metalle oder der Schlacke in Berührung kommen, mit einer der oben beschriebenen basischen Mischungen aus, was entweder in Form von Ziegeln oder durch Einstampfen in feuchtem Zustande geschehen kann. Auch kann der Herd des Ofens so erzeugt werden, dass man das basische Material in einer Reihe von dünnen Schichten aufträgt, von denen jede, ehe eine andere Schicht aufgetragen wird, intensiv erhitzt wird, wie dies gegenwärtig bei den allgemein in Gebrauch stehenden Sandböden geschieht. Bei den gegenwärtig üblichen offenen Flammofenprocessen ist die Schlacke in hohem Grade kieselsäurehaltig, wie bei dem Bessemer-Verfahren, und oft wird noch Sand zugesetzt, um die Schlacke noch reicher an Kieselsäure zu machen. Manchmal wird

die Schlacke wol basisch genug sein. Ist dies nicht der Fall, so setzt Verf. so viel Eisenerz oder Kalk hinzu, bis die Schlacke bedeutend weniger als 35 Proc. Kieselsäure enthält, welche Menge er als das Maximum des Zulässigen betrachtet. Er hält es ebenso wie beim Bessemer-Process für besser, wenn diese Schlacke weniger als 20 Proc. Kieselsäure enthält. Will man für die Ofendecke Kieselziegel verwenden, wie solche jetzt allgemein gebraucht werden, so sollen sie von dem basischen Theile des Ofens durch eine Schicht von mit ein wenig Thon gemischtem Koksstaub oder durch eine Schicht sehr guter Graphitziegel getrennt werden. Verf. hat gefunden, dass durch den Zusatz selbst einer beträchtlichen Menge Kalk oder Eisenoxyd, wenn der Herd des Ofens aus Sand oder anderer kieselsäurehaltigen Substanz besteht, die Entfernung des Phosphors in einer basischen Schlacke, nicht in solchem Maasse erreicht wird, dass der Process mit Vortheil zu verwerthen wäre. Letzteres ist aber wol der Fall bei Anwendung einer basischen Ausfütterung, wie solche oben beschrieben worden ist. Es ist im Allgemeinen vorzuziehen, die basische, den Phosphor enthaltende Schlacke vor dem Zusatz von Spiegeleisen abzustechen. —

A. Heintz[1]) (in Mülheim a/Rhein) schrieb eine höchst interessante und zeitgemässe Abhandlung über die Bedeutung der modernen Stahlerzeugung für die Keramik, insbesondere des neuen Cleveland-Verfahrens (der Entphosphorung des Eisens). Leider gestattet die werthvolle Arbeit keinen Auszug. —

Graphittiegel[2]) für Schmelzungen müssen bekanntlich, ehe sie in Gebrauch genommen werden, ausgeglüht werden, weil sie in Folge ihrer porösen Beschaffenheit aus der atmosphärischen Luft Feuchtigkeit einsaugen, in Folge dessen im Ofen springen, sich aufblähen etc. würden, wenn diese Feuchtigkeit nicht durch das Ausglühen entfernt wird. S. A. Peto[3]) (in London) will nun das Ausglühen dadurch überflüssig machen (D. R. P.), dass der Tiegel verhindert wird, Feuchtigkeit zu absorbiren. Er versieht dazu die Graphittiegel, nachdem sie in gewöhnlicher Weise hergestellt sind, vorzugsweise jedoch vor dem Brennen, mit einem Ueberzug der unten beschriebenen Art. Der so überzogene Tiegel wird gebrannt und bei der richtigen Temperatur „gesalzt", worauf die Masse des Ueberzugs mit dem Salz eine Glasur auf dem Tiegel bildet, welche für Feuchtigkeit undurchdringlich ist, und welche gestattet, dass man den Tiegel in Weissfeuer bringen kann, ohne dass er vorher in der gewöhnlichen Weise ausgeglüht wird. Die Mischung, welche als geeignet zur Bildung der Glasur oder des undurchdringlichen Ueberzugs bezeichnet wird, ist folgende:

---

1) A. Heintz, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 28 p. 253; 29 p. 266.
2) Jahresbericht 1878 p. 686.
3) S. A. Peto, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 26 p. 237; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 28 p. 226; 43 p. 345; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 305.

etwa 12 Gewichtstheile ungebrannter Thon,
2 „ *Cornish-Stone*,
4 „ gebrannter Thon,
$1^1/_2$ „ gemahlener rother Thon, mit Wasser zur teigartigen Consistenz vermischt,
$^1/_2$ „ Braunstein oder dem entsprechende Substanz.

Diese Verhältnisse können verändert werden; jedenfalls aber muss die Zusammenziehbarkeit der Deckschicht der Zusammenziehbarkeit des Tiegels entsprechen. In einzelnen Fällen wird das Salz fortgelassen und die Mischung so zusammengesetzt, dass sie Glasur erzeugt, oder es wird statt des Salzes eine geeignete Glasur aus Substanzen verwendet, wie sie der Töpfer gebraucht. —

C. *Cementfabrikation.*

W. Bertina[1]) (in Schierstein a/Rh.) liess sich einen Hochofen zur Portlandcement-Fabrikation mit Anwendung von Gebläseluft und continuirlichem Betrieb patentiren (D. R. P. Nr. 2720). Die Mängel der bisher in der Portlandcement-Fabrikation gebräuchlichen Brenneinrichtungen, wozu in der ersten Linie der äusserst hohe Brennmaterialaufwand der vielseitig angewendeten Schachtöfen, ferner die Schwierigkeit der richtigen Speiseluftzuführung im Ringofen und die daraus resultirende schlechte Abkühlung der Cementmasse, sowie vor allem die in beiden Fällen höchst ungleichen Resultate zu rechnen sind, gaben dem Patentträger Veranlassung, sich mit verbessernden Versuchen zu beschäftigen, welche das nachbeschriebene Verfahren und Apparat entwickelt haben. Die Bezeichnung des Ofens ist dem Eisenhüttengewerbe entnommen, da sowol innere und äussere Gestalt des neuen Apparates, als auch Ausrüstung und Gebläsearmatur grosse Aehnlichkeit mit den neueren „Hochöfen" haben. Das mit einem completen Blechmantel umhüllte Mauerwerk ruht auf einem starken, freistehenden, durch eine entsprechende Betonsohle trocken gelegten Fundament, das zwei mit Schieber versehene Oeffnungen enthält, welche zum Entfernen der gebrannten Cementmasse bestimmt sind. Ferner sind in dem Unterbau die Gebläsgewölbe vorgesehen, in welche gusseiserne Formen eingesetzt werden. In dem unteren Theil des Blechmantels, entsprechend der mittleren und oberen Rasthöhe, sind mehrere Schau-, bezw. Arbeitsöffnungen mit Bügelverschluss angebracht, um einem möglichen Versetzen des Ofens abhelfen zu können. Der im Fundament eingesetzte Scheider mit schrägen Ebenen soll die Zuführung der gebrannten Cementmasse nach den Abstichöffnungen fördern. Oberhalb der Formöffnungen ist das feuerfeste Ofenfutter eingezogen und zwar, um einmal die Rast als eigentlichen Brennraum (Garfeuer) zu erhalten und die Formen vor den niederfallenden Cementstücken zu schützen, vor allem aber, um die möglichst beste Speiseluftvertheilung zu erreichen. Die Gicht des Ofens trägt eine Gichtbühne, welche mit einem Aufzug communicirt; fortlaufend mit dem Ofenschacht ist ein Blechschornstein mit

---

1) Wilhelm Bertina, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1878 Nr. 52 p. 412; Notizbl. des deutschen Ver. f. Ziegelfabrikation 1878 XIV Heft 4 p. 413.

zwei oder drei verschliessbaren Thüröffnungen aufgesetzt, welche zum Aufgeben der Gichten dienen. Das innere Schachtfutter hat nur soviel Neigung, um das Niedergehen der Gichten regelmässig zu fördern. Die Windleitungs-Einrichtungen sind die allgemein gebräuchlichen; die einzelnen Düsenrohre müssen mit Regulirvorrichtungen versehen und etwas beweglich sein. Als Winderzeuger können Cylindergebläse, Rootsgebläse etc., kurz, Maschinen, welche die nöthige Speiseluft mit einem Minimaldruck von 4 Centim. Quecksilbersäule zuzuführen im Stande sind, angewendet werden. Was die Dimensionen des Ofens betrifft, so richten sich diese nach dem in 24 Stunden zu erzielenden Quantum Cement, jedoch können als Maximalmasse ca. 18 Meter Höhe und ca. 6 Meter grösster Durchmesser angenommen werden. Selbstverständlich sind die Anzahl und Dimensionen der Düsen, Construktion der Formen und Druckhöhe der Gebläseluft von diesen Massen, sowie von dem anzuwendenden Brennmaterial abhängig, welches keinenfalls schlackend, aber ziemlich fest, im Feuer formbeständig und nicht unter Wallnussgrösse sein darf. Die Inbetriebsetzung und Haltung ist äusserst einfach. Nachdem der Ofen zugestellt und sorgfältig ausgetrocknet worden, wird auf der Höhe des Scheiders mit Eisenstäben und Chamottesteinen ein Blendherd eingebaut, Holz und Kohlen aufgeschichtet und danach mit dem Chargiren in abwechselnden und zweckdienlichen Lagen von Cementmasse von einer Form, welche das Plattlegen möglichst vermeidet, und Brennmaterial bis bald zur Gicht fortgefahren; das Holz wird durch die Blasgewölbe entzündet und nach kurzer Frist die Windzuführung mit anfangs geringem, sich allmälig steigerndem Druck angelassen. Ist das Garfeuer bis oberhalb der Rast vorgedrungen, so wird der Blendherd entfernt und der Ofen ist in regelmässigem Betrieb; der Schacht wird bis zur Gicht vollgehalten und die kalte Cementmasse bei abgestelltem Gebläse durch die Abstichöffnungen dem Ofen entnommen. Bei sehr forçirtem Betriebe dürfte die Anwendung mässig erwärmter Gebläseluft rathsam erscheinen, wozu die nöthigen Apparate leicht auf der Gicht mit Benutzung der abgehenden Gase angeordnet werden können. Bleibt der Betrieb ein normaler, so wird die Speiseluft durch die abzukühlende Cementmasse genügend vorgewärmt und können die Gichtgase anderweit zum Betrieb von Trockenvorrichtungen verwendet werden, wozu die Einschaltung eines Gasfanges auf der Gicht und die Entfernung der Gase durch einen mit der betreffenden Verwendungsstelle in Verbindung gebrachten Schornstein nothwendig wird. —

Einen polygonalen Kalkofen mit Rostfeuerung zu ununterbrochenem Betrieb (auch zum Ziegel- und Cementbrennen verwendbar) liess sich Karl Freitag[1]) (in Königslutter) patentiren (D.R.P.Nr. 6641). Der Ofen besteht aus mehreren Einzelöfen, etwa 6, deren Grundfläche trapezförmig ist. Diese Einzelöfen sind so um einen 6theiligen Centralschornstein gruppirt, dass zwei rechtwinkliche Seiten desselben von

---

1) Karl Freitag, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 35 p. 326.

aussen zugänglich sind und der spitze Winkel des Trapez sich an den Schornstein anlegt, so dass das Ganze einen sternförmigen Grundriss erhält. Von den freiliegenden Seitenmauern der Einzelöfen enthält die eine je zwei Rostfeuerungen, die andere die Eingangsthür. Die Einzelöfen oder Kammern sind von einander getrennt durch zwei durchbrochene parallele Scheidewände, welche zwischen sich einen schmalen Schlitz lassen, welcher durch Oeffnungen im Gewölbe mit Sand gefüllt werden kann. An der Sohle dieses Zwischenraums befindet sich eine von aussen zugängliche Oeffnung, zum Entleeren des Sandes. Die Verbindung der Kammern unter einander kann durch Ausfüllen dieser durchbrochenen Zwischenwände mit Sand resp. durch Entfernung desselben leicht aufgehoben oder wiederhergestellt werden. Jede der Kammern hat eine Verbindung in den strahlenförmig aus dem Centrum in 6 Theile getheilten Schornstein, welche durch eine Drosselklappe gesperrt werden kann. Beim Betriebe tritt die Luft durch die Roste der gerade in Befeuerung befindlichen Kammer, die Flamme durchstreicht mittelst der durchbrochenen Scheidewände, die von Sand entleert sind, durch 3 Kammern und geht erst dann in den Schornstein ab. Die in der Entleerung und Füllung begriffenen Kammern werden dadurch aus der Flammencirkulation ausgeschaltet, dass bei diesen der Zwischenraum zwischen den durchbrochenen Scheidewänden mit Sand ausgefüllt wird. —

Zernikow[1]) (in Oderberg i. M.) nahm auf ein Verfahren zur Herstellung von hydraulischem Kalk durch Kochen und Glühen von Ziegelmehl-Kalkmörtel ein Patent (D. R. P. Nr. 3774). Die Verbindung von Kieselerde bezw. Thonerde ist es, der nach dem Patentinhaber ein hydraulischer Mörtel seine Eigenschaften verdankt. Thon- und Kieselerde gehen auch auf nassem Wege mit Kalk eine chemische Verbindung ein. Darauf gründet sich das nachstehende Verfahren: Man mengt Ziegelmehl mit Kalk (entweder in gelöschtem Zustande oder als gepulvertem Aetzkalk) und kocht dieses Gemenge so lange, bis die Ziegelmehltheile mit einer dünnen Schicht von kieselsaurem Kalk überzogen sind. Werden die Ziegelmehltheile dann geglüht, so nehmen sie statt ihrer ersten (röthlichen) eine gelbgraue Farbe an. Für die bautechnische Verwendung scheint es irrelevant zu sein, ob der für die Praxis erfahrungsmässig nothwendige Kalk (etwa 50 Proc.) gleich von vornherein dem Gemenge zugesetzt wird, oder ob man sich darauf beschränkt, nur soviel Kalk zuzusetzen, als zur Silicatbildung von dem Ziegelmehl gefordert wird, um den gebrannten, gepulverten Kalk dann später beizumengen. Nimmt man nur so wenig Kalk, als zur Silicatbildung nöthig ist, so erhält man ein mageres Pulver, welches eine dem Trass ähnliche Verwendung gestattet. Durch innige Mischung mit gepulvertem, gebrannten Kalk

1) Zernikow, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 12 p. 102; Dingl. Journ. 232 p. 285.

kann man daraus einen hydraulischen Kalk herstellen, der den vierfachen Sandzusatz zulässt und dabei gut in der Luft wie unter Wasser erhärtet. Als Zusatz ist der gepulverte, gebrannte Kalk dann zu verwerthen, wenn eine Probe davon, mit Wasser angemacht, innerhalb einiger Tage keine Risse mehr bekommt. Die Geschwindigkeit des Erhärtens des hydraulischen Kalkes ist nicht allein von dem Kalke, sondern auch von dem Ziegelmehlpulver abhängig. Die nur mit Kalk gekochten Ziegelmehltheile bedingen ein langsameres Erhärten, als die später noch ausgeglühten Substanzen. Ein Ausglühen scheint daher bei der Anwendung von Aetzkalkmehlzusatz nicht zur Erhärtung, wol aber zur Beschleunigung der Erhärtung nothwendig zu sein. — Ein Ofen zum continuirlichen Brennen und Trocknen von Portlandcement ist R. A. Gibbons[1]) (zu Northfleet in England) patentirt worden. Derselbe besteht in einem Schachtofen mit einem die Basis des Brennraums bildenden Planrost; die oben abziehenden heissen Gase werden mittelst Kanälen unter einem Trockenboden hingeleitet, um demnächst durch einen oder mehrere Schornsteine zu entweichen. Die Sohle des Trockenbodens besteht aus eisernen Platten, welche gleichzeitig die Decke der genannten Kanäle bilden; auf diesen Eisenplatten wird die nasse Cementmasse zum Zweck des Trocknens ausgebreitet. (Vorstehendes ist der hauptsächlichste Inhalt der Patentbeschreibung; wie das Brennen von Portlandcement in dem Schachtofen continuirlich betrieben werden soll, ist nicht gesagt; es wäre äusserst wünschenswerth gewesen, wenn der Erfinder diesen, jedenfalls wesentlichen Theil beim continuirlichen Brennen von Portlandcement im Schachtofen in seiner Patentbeschreibung erläutert hätte; denn mit den bisherigen Versuchen in dieser Richtung sind bekanntlich nur Misserfolge erzielt worden. D. Red.) —

Aug. Seibel[2]) (in Stettin) liess sich die Herstellung von Cement (D. R. P. Nr. 4048 v. 10. Mai 1878) patentiren. Gleiche Aequivalente Kieselsäure und Aetzkalk werden mit Chlorcalcium- oder Chlornatriumlösung angemacht und geglüht. Die Masse bildet einen rasch erhärtenden Cement. Auch Kieselsäure allein mit Chlorcalcium geglüht und nachher mit Aetzkalk gemischt, ferner Kieselsäure, mit Kalk und 1 Proc. Zucker gemischt, bilden Cemente. — Hydraulischen Mörtel, sogenannten *Neutrass*, stellt C. Heintzel[3]) (in Lüneburg) aus Infusorienerde und gebranntem Kalk her (D. R. P.). Er

---

1) R. A. Gibbons, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 27 p. 220.

2) Aug. Seibel, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 9 p. 71; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 208; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 56; Industrie-Blätter 1879 Nr. 17 p. 152; Dingl. Journ. 233 p. 262; Chem. Centralbl. 1879 p. 447.

3) C. Heintzel, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 180; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 712; Chem. Zeit. 1879 Nr. 15 p. 182; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 15 p. 131; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 15 p. 117; Industrie-Blätter 1879 Nr. 35 p. 318; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 210; Dingl. Journ. 233 p. 262; Notizbl. für Thon etc. 1879 Nr. 2 p. 267.

glaubt durch zahlreiche Versuche gefunden zu haben, dass die Infusorienerde, die „vorher weder theoretisch behandelte noch praktisch benützte“ Eigenthümlichkeit besitze, dem gebrannten Kalk hydraulische Eigenschaften zu verleihen. (Dass Infusorienerde mit frischgebranntem Kalk sich zu kieselsaurem Kalk umsetzt und die so erhaltene Masse sich sehr gut zu Kunststein eignet, ist längst bekannt. d. Red.) Zur Herstellung des Mörtels wird gebrannter Kalk durch Eintauchen in Wasser und Zerfallenlassen in staubfeines trockenes Kalkhydrat verwandelt und dann mit Infusorienerde gemischt, die durch Schlämmen, Trocknen, schwaches Glühen und Zerreiben der etwa sich bildenden grösseren Brocken ebenfalls in staubfeines Pulver umgewandelt ist. Die Mischung der beiden Pulver geschieht für Mörtelarbeiten, welche im Wasser liegen sollen, im Verhältniss von gleichen Gewichtstheilen, während für solche Arbeiten, welche dem Wasser weniger Widerstand zu leisten haben, die Mischung von 1 Gewichtstheil Infusorienerde und 2 Gewichtstheilen Kalkhydratpulver genügt. Vergleichende Versuche über die Widerstandsfähigkeit des Neutrass dem gewöhnlichen Trass-Kalkmörtel gegenüber ergeben, dass 1 Gewichtstheil Infusorienerde, 1 Gewichtstheil Kalkhydrat und 6 Gewichtstheile Sand mit Wasser zu Brei angerührt, in Michaelis'sche Zugformen geschlagen und 7 Tage an der Luft und 21 Tage in Wasser erhärtet, eine absolute Festigkeit von 2,7 Kilogrm. pro Quadratcentim. hatten, während 1 Gewichtstheil Trass, 1 Gewichtstheil Kalkhydrat und 6 Gewichtstheile Sand unter denselben Verhältnissen eine Festigkeit von nur 1,3 Kilogrm. pro Quadratcentim. zeigten. — Fr. Schott[1]) stellte eine Reihe von Versuchen zur Ermittelung des Einflusses von Sand mit verschiedenem Lehmgehalte auf den Cement an. Er glaubt aus den Ergebnissen den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Festigkeit des Cementmörtels beinahe genau im Verhältniss des Lehmgehaltes des Sandes abnehme, jedoch nicht stärker. —

H. Kämmerer[2]) hat in Fortsetzung seiner früheren Versuche[3]) in 13 Cementen folgenden Procentgehalt an Schwefelverbindungen gefunden: (siehe Tabelle Seite 648). —

Tomei[4]) (in Lebbin) macht Mittheilungen über die Einwirkung von Sulfaten auf die Bindezeit und die Festigkeit des Cementes. Aus den ausgedehnten Versuchen ergab sich, dass die Sulfate der Alkalimetalle das Abbinden beschleunigen, alle übigen Sulfate, auch der Alaun die Bindezeit verzögern. Ein steigender Thongehalt wirkt auch als Salz nach dem Brennen zugesetzt, stets beschleu-

---

1) Fr. Schott, Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 2 p. 178; Dingl. Journ. 233 p. 391.

2) H. Kämmerer, Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1878 Heft 4 p. 343; Dingl. Journ. 233 p. 225.

3) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 704.

4) Tomei, Notizbl. des deutschen Ver. f. Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 2 p. 162.

Bezeichnung des Cementes	Schwefelcalcium	Einfach-Schwefeleisen	Unterschwefels. Calcium	Schwefels. Calcium
Feege und Gotthardt, Frankfurt a. M.	—	0,285	0,0257	0,506
Schifferdecker und Söhne, Heidelberg	—	0,668	0,0112	1,109
Mannheimer Portlandcement-Fabrik, vormals J. F. Espenschied	0,246	1,375	0,0498	0,701
Dyckerhoff und Söhne, Amöneburg	—	1,035	0,0358	0,628
„ „ „ „	—	1,208	0,0213	0,374
Schifferdecker und Söhne, Heidelberg	—	0,665	0,0341	0,810
Dyckerhoff und Söhne, Amöneburg	—	0,411	0,0111	0,361
„ „ „ „	—	0,731	0,0181	0,345
„ „ „ „	—	0,627	0,0138	0,344
Stern, Portlandcement-Fabrik, Stettin	0,059	0,737	0,0379	0,456
Dyckerhoff und Söhne, Amöneburg	—	0,571	0,0592	0,540
Lothary, Mainz	—	0,500	0,0588	0,422
Dyckerhoff und Söhne, Amöneburg	—	0,501	0,0373	0,471

nigend auf das Abbinden, ohne von gleich verderblicher Wirkung auf die Festigkeit zu sein wie eine thonreiche Rohmasse. Verf. glaubt aus seinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass bei Einwirkung des Gypses eine chemische Reaktion das Wirksame ist. — Den Untersuchungen über die Einwirkung des Seewassers auf Cemente und Mörtel von Malaguti und Durocher[1]), Rivot und Chatoney[2]), G. Dulk[3]) und Schulatschenko[4]) reihen sich Versuche von Th. Behrmann[5]) an. Der angewendete Cement war aus der Riga'schen Cementfabrik. Aus den Versuchen, die theils mit Dünawasser, theils mit Libauer Seewasser angestellt wurden, ergab sich, dass Portlandcement eine geringe, Romancement dagegen eine bedeutende Zunahme der Festigkeit zu erkennen gab. Die Versuche werden fortgesetzt. —

R. Dyckerhoff[6]) machte lehrreiche Mittheilungen über den Einfluss einer Kalkbeimischung zum Cementmörtel (zu Wasser- und Hochbauten). Guter Portlandcement mit hohem Sandzusatz (z. B. 6—7 Th.) liefert einen Mörtel, welcher für viele Zwecke völlig genügt. Ein derartiger Mörtel findet aber selten Anwendung, da er zu kurz und kaum zu verarbeiten ist, auch dem Stein zu wenig adhärirt. Da ein Kalkzusatz von Fettkalk Cementmörtel mit hohem

1) Jahresbericht 1855 p. 96.

2) Jahresbericht 1856 p. 131 und 139 (ausführlicher in den „*Considérations générales sur les matériaux employés dans le constructions à la mer*, Paris 1856“).

3) Jahresbericht 1870 p. 346 und 348 (es ist dabei auf die von W. Michaëlis angestellten Versuche Rücksicht genommen).

4) Jahresbericht 1872 p. 439.

5) Th. Behrmann, Riga'sche Industrie-Zeit. 1879 Nr. 9; daraus in Dingl. Journ. 233 p. 477.

6) R. Dyckerhoff, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 30 p. 274; Dingl. Journ. 233 p. 392.

Sandzusatz zur Verarbeitung geeignet macht, so wurden Versuche über den Einfluss eines Zusatzes von Kalkbrei auf Cementmörtel vorgenommen. Die Zugfestigkeit wurde ganz nach dem Verfahren der Normen ermittelt und der Wasserzusatz bei sämmtlichen Proben so bemessen, dass der Mörtel, nach dem Normenverfahren eingeschlagen, stets dieselbe Consistenz hatte. Um zur Bestimmung der Druckfestigkeit die Probekörper auf gleiche Weise anfertigen und behandeln zu können, wurde eine andere Form, als die meist übliche Würfelform benutzt, weil sich zeigte, dass das Verhalten zwischen Zug- und Druckfestigkeit bei Cementen, auch bei verschiedenen Bindezeiten, sich nur dann constant ergab, wenn für Zug und Druck möglichst *gleichartige* Probekörper hergestellt wurden. Statt der bekannten Normenform wurde daher für die Bestimmung der Druckfestigkeit die Kreisform von gleicher Höhe wie die Normenform (22,5 Millim.) und 40 Quadratcentim. Oberfläche aus zwei halbkreisförmigen Theilen bestehend gewählt, die mittelst eines federnden Bügels zusammengehalten werden. Wenn auch für Bausteine und dergl., deren Festigkeit nicht von der Bearbeitung abhängig ist, die Würfelform die richtige Form zu vergleichenden Druckfestigkeits-Bestimmungen ist, so dürfte bei Mörtel doch die angegebene Form geeigneter sein, weil sie ohne Schwierigkeit gestattet, alle Probekörper in der gleichen Weise zu bearbeiten, zumal es sich bei der Prüfung nur um Feststellung verhältnissmässig richtiger Zahlen handelt. Letzteres ist aber vor allem zu erstreben, weil die Festigkeit der Mörtel wesentlich von der Behandlung derselben abhängig ist. Eine grössere Anzahl von Versuchen mit der beschriebenen Kreisform hat nun ergeben, dass bei den verschiedensten Cementen die Druckfestigkeit etwa das 20fache der nach dem Normverfahren ermittelten Zugfestigkeit beträgt. Dass sie hier das 20fache gegenüber dem 10fachen, ermittelt an Würfeln, ist, liegt hauptsächlich an der plattenförmigen Gestalt der Probekörper. Bei Mörtel mit sehr hohem Sandzusatz scheint indess diese Verhältnisszahl etwas geringer zu sein. Die von Anderen beobachteten Schwankungen in dem Verhältniss von Zug- und Druckfestigkeit ist auf Unregelmässigkeiten bei der Anfertigung grosser Würfel zurückzuführen. Andere Mörtel gaben abweichende Verhältnisse zwischen Zug- und Druckfestigkeit. Trassmörtel aus gleichen Volumtheilen Trass, hydraulischem Kalk und Sand gaben z. B. das 12fache, Cementkalkmörtel mit hohen Kalkzusätzen das 20 bis 30fache der Zugfestigkeit. Derartige Mörtel können somit nicht nach ihrer Zugfestigkeit beurtheilt werden. Zur Bestimmung der Adhäsion der Mörtel am Stein wurden je 2 Ziegelsteine kreuzweise mit einander verkittet; die verkittete Fläche betrug 144 Quadratcentim. Zu jedem Versuch dienten 200 Cubikcentim. des zu einem steifen Brei angemachten Mörtels und wurden die Ziegelsteine mit Hülfe der Wasserwage immer parallel mit einander vermauert oder verkittet. Die Ziegelsteine wurden von möglichst gleicher Qualität ausgewählt und waren vorher mit Wasser getränkt. Diese Proben erhärteten an der Luft und wurden einmal und

Mischung		Zugfestigkeit Kilo für 1 Quadratcentimeter										Druckfestigkeit Kilo für 1 Quadratcentim.					10 Zugprobekörper wiegen Gramm					10 Druckprobekörper wiegen Gramm					Bemerkungen
Gew.-Th.		3 Th. Sand		5 Th. Sand		6 Th. Sand		7 Th. Sand		8 Th. Sand		3 Th. Sand	5 Th. Sand	6 Th. Sand	7 Th. Sand	8 Th. Sand	3 Theile Sand	5 Theile Sand	6 Theile Sand	7 Theile Sand	8 Theile Sand	3 Theile Sand	5 Theile Sand	6 Theile Sand	7 Theile Sand	8 Theile Sand	
Cement	Kalk	1 Woche	4 Wochen	1 Woche	4 Wochen	1 Woche	4 Wochen	1 Woche	4 Wochen	1 Woche	4 Wochen	4 Wochen	4 Wochen	4 Wochen	4 Wochen	4 Wochen											
1	—	11,0	15,8	5,7	9,7	3,9	6,4	—	—	—	—	338,9	164,5	108,9	—	—	1510	1445	1400	—	—	1972	1880	1849	—	—	Der Cement hatte 4½ Stunden Bindezeit und 5,5 Proc. Rückstand auf dem 900-Maschensieb.
1	1/8	11,9	16,6	7,7	11,2	—	—	—	—	—	—	387,2	213,4	—	—	—	1540	1455	—	—	—	2004	1940	—	—	—	
1	1/4	12,8	18,2	7,2	10,6*	6,0	10,2	—	—	—	—	442,2	224,4	176,0	—	—	1570	1490	1460	—	—	2030	1960	1937	—	—	
1	3/8	—	—	6,7	9,8	5,9	9,3	4,4	8,4	—	—	—	254,1	174,4*	145,2	—	—	1532	1490	1450	—	—	1986	1950	1925	—	
1	1/2	—	—	5,5	9,0	5,6	9,4	5,0	7,0	3,2	6,1	—	239,8	190,9	136,4*	115,5	—	1522	1512	1475	1450	—	2000	1976	1936	1870	
1	3/4	—	—	—	—	5,3	8,1	4,2	6,4	2,7	5,2	—	—	247,5	178,2	129,8	—	—	1535	1523	1490	—	—	2000	1974	1930	
1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	2,5	5,4	—	—	—	—	131,5	—	—	—	—	1505	—	—	—	—	1936	

Unter Kalk ist trockenes Kalkhydrat zu verstehen, von welchem 1 Gew.-Th. ungefähr 2 Gew.-Th. Kalkbrei entspricht.

Die Mischungen von ½ und mehr Theilen Kalk blieben an der Luft.

Die mit * bezeichneten Zahlen scheinen in Folge von Operationsfehlern zu niedrig zu sein.

zwar nach 7 Tagen [illegible]

auf zwei eiserne Träger [illegible]

hängende Stein mit [illegible]

direkte Belastung [illegible]

Die in vorstehender [illegible]

zeigen, dass mit [illegible]

angegebenen Mischungs[illegible]

werden, dass [illegible]

einer gewissen Grenze [illegible]

Cementmörtel durch Kalkzusatz [illegible]

dem Kalkzusatz [illegible]

keit wie die Ergebnisse [illegible]

erhärtung zeigen.

Mischungs-verhältniss	[illegible]
1 Cement, 5 Sand und [illegible]	[illegible]

In [illegible]

Cement[illegible]

suche zeigen.

Mischung in Gewichtstheilen			[illegible]
Cement	Sand	Kalk[illegible]	[illegible]
1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1	[illegible]	[illegible]	[illegible]

[illegible] Baumaterial, [illegible]

Minim[illegible]

welche[illegible]

keit wer[illegible]

Berechnung eines Mörtels aus 1 Gewichtstheil Cement, 1/2 Gewichtstheil Kalkhydrat und 7 Gewichtstheile Sand, welcher mit bestem Erfolg selbst bei Frostwetter angewendet wurde, zeigt:

70 Kilo Portlandcement = 50 Liter	3 Mark	50 Pf.
35 „ Kalk oder 70 Kilo Kalkbrei = 50 Liter	— „	50 „
490 „ Sand = 3,5 Hektoliter	— „	98 „
	4 Mark	98 Pf.

Somit kosten 100 Kilogrm. 84 Pf., oder da 1000 Kilogrm. trockene Mischung 576 Liter Mörtel geben, so kostet 1 Cubikm. 14 Mk. 58 Pf. —

L. Erdmenger[1]) lieferte Beiträge zur Frage der Constitution des Portlandcementes, aus denen wir einen gedrängten Auszug geben. Im Hinblick auf die bisherigen fruchtlosen Bemühungen, den Portlandcement als eine bestimmte Mineralverbindung, nach stöchiometrischen Gesetzen gebildet, nachzuweisen, ist der Verf. veranlasst, die Vermuthung auszusprechen, dass der Portlandcement eine derartige Verbindung nicht ist, und mithin auf dem Wege der Analyse die Materialien zu einer rationellen Theorie über die Zusammensetzung des Cementes nicht beschafft werden können. Verf. fasst den Portlandcement nicht mehr auf als eine in engen Grenzen fixirte Mineral-Silicatverbindung, sondern vielmehr als eine durch Schmelzmittel *aufgeschlossene* Silicatverbindung, als einen geschmolzenen, aufgeschlossenen Kuchen. Anstatt der meist als Schmelzmittel üblichen Alkalien ist hier als Schmelzmittel Kalk angewendet worden und zwar zu dem Zweck, um Thon aufzuschliessen. Und so wie beim Aufschliessen von Thon durch Alkalien in der Menge des zuzusetzenden Schmelzmittels grosse Variationen möglich sind, so ist es auch beim Aufschliessen der Thone durch Kalk. Alle so erhaltenen Produkte geben bis zu ausserordentlich wenig Thongehalt hinauf nach dem äusseren Ansehen der Stücken, nach der Farbe und Schwere des Pulvers ein Produkt, das man im Allgemeinen als Portlandcement bezeichnen könnte. Rein theoretisch und nur im Hinblick darauf, aufgeschlossenen, durch Säuren nun leicht vollkommen zerlegbaren Thon zu erhalten, sind alle diese Produkte von analoger Bedeutung. Wird bei der Herstellung dieser Schmelzprodukte ein bestimmter Gehalt an dem Schmelzmittel „Kalk“ nicht unter- und nicht überschritten, so hat sich herausgestellt, dass dann diese Kalkthonschmelzkuchen *den* Wassermörtel abgeben, welchem allein wir dann aus der ganzen Gruppe heraus den specifischen Namen „Portlandcement“ beilegen. Sind nun schon die Grenzen der Zusammensetzung, innerhalb deren die Masse noch als Portlandcement zu bezeichnen ist, nicht allzu eng, so können in der innerlichen Zusammensetzung noch ausserdem, gerade wie beim Alkalithonschmelzkuchen, je nach der Zusammensetzung des Thons, noch ganz beträchtliche Verschiebungen in der relativen Menge und Art der Einzelbestandtheile stattfinden; beim

1) L. Erdmenger, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 1 p. 5; 19 p. 171; 20 p. 179; 49 p. 454.

Kalkthonschmelzkuchen sogar in noch umfangreicherem Grade, als hier ja oft auch der Kalk schon thonig ist, Abweichungen also nicht allein aus der Thonzusammensetzung sich herleiten. Das Auflösungsmittel für geschmolzenen Alkalisilicatkuchen ist Wasser bez. verdünnte Säure. Das Lösungsmittel für den in Rede stehenden Kalkthonschmelzkuchen, d. h. für den Portlandcement, ist Säure. Jedoch ist es ja allgemein bekannt, dass auch schon das Wasser die Zersetzung (die Dissociation) des geschmolzenen bez. gesinterten Produktes bewirkt, nur vermöge der Natur des vorliegenden Schmelzkuchens erst nach viel längerer Einwirkung, und beruht ja eben auf dieser langsamen Zerlegung des Schmelprodukte durch Wasser das, was man Erhärtung nennt. Die bei dieser Zerlegung sich ausscheidenden Substanzen sind zum grossen Theile gelatinöser Natur, zudem fast sämmtlich fest oder ganz unlöslich und ferner durch die hohe Dichte des ursprünglich unzerlegten Pulvers von vornherein auf eine ausserordentlich geringe Raumeinnahme fixirt, ohne welche Lokalisirung sich jedes einzelne Cementtheilchen erheblich voluminöser auseinanderlegen würde, und wirken ja diese Umstände auf eine intensive und gegen Stoffentführung durch Wasser möglichst widerstandsfähige Verkittung hin. Auf dem Wege der Erhärtung kann sich nun vielleicht ein Produkt von einem bestimmteren, enger begrenzten mineralischen Charakter durch Bildung von bislang ihrer Natur nach noch wenig aufgehellten Verbindungen bilden, und würden sich die einzelnen Produkte nur vielleicht dadurch unterscheiden, dass die Menge des ursprünglichen Cementstoffes, welche in dem Mineral im Laufe der Erhärtung als zwischenlagernde Substanz niedergelegt wird, in den einzelnen Cementmörtelobjekten diverser Cemente je nach der Kalkhöhe etc. des angewendeten Cements variirt. So könnte man z. B. annehmen, die Grundverbindung des Cements wäre einfach Calciumsilicat, also ein Calciumglas, in welches im schmelzenden Zustande so viel Aetzkalk eingetragen worden sei, bis jenes sintrige Produkt resultirte, welches man eben Portlandcement nennt. Der Portlandcement ist demnach nach der Meinung des Verf.'s, die ohne Widerrede *sehr viel* für sich hat, als ein Kalkwasserglas zu betrachten, also als ein Wasserglas, in welchem das Alkali durch Kalk ersetzt ist. Die besondere Natur dieses Kalkwasserglases ist bestimmend für den Charakter der vor sich gehenden Erhärtungsweise. Die verkittenden Agentien werden hier durch Aufnahme, d. h. chemische Bindung von Wasser ausgeschieden. Verf. weist hier wiederholt auf das Unlösliche und Gallertartige der sich ausscheidenden Substanzen, verbunden mit den durch die vorliegende Dichte des Cementkernes vorgeschriebenen (sehr comprimirend wirkenden), engen Raumverhältnissen als auf die Ursachen der hohen Verkittungsfähigkeit bez. Festigkeitserzielung hin. Den Charakter der einzelnen Substanzen hat der Portlandcement mit guten hydraulischen Kalken gemein, nicht aber die Dichte des Pulvers. Selbst das feinste Cementkorn ist immer noch ein comprimirtes Magazin von Theilchen gegenüber einem gleich grossen Theilchen hydraulischen

Kalkes. Ferner wirkt aber durch diese Dichte das Wasser beim Portlandcement nur allmälig umsetzend, beim hydraulischen so viel loseren und specifisch leichteren Kalk aber viel mehr Substanz auseinanderschwemmend und für die Erhärtung ertödtend. Verf. hat häufig gleiche Quanten hydraulischen Kalkes mit gleichviel Wasser und Sand wie bei Portlandcement angemacht und zu gleicher Dichte geschlagen; es war also gleichviel erhärtende Substanz auf gleichem Raume und auf gleiche Sandquanten wirkend vorhanden, gleichwohl der bekannte grosse Festigkeitsunterschied, wenngleich letzterer auch schon viel geringer ist, als wenn beim hydraulischen Kalk Wasser nach Bedürfniss zugegeben wird und zudem nicht weiteres Dichtschlagen erfolgt. Uebrigens liegt, wie man weiss, in der verschiedenen specifischen Dichte und damit Zusammenhängendem nicht die einzige Ursache des Festigkeitsunterschiedes zwischen hydraulischem Kalk und Portlandcement. Hat nun der Verf. im Vorstehenden aus der Zusammensetzung der Portlandcementmasse heraus, das Wesen desselben klar zu machen versucht, so geht er nun zu Fingerzeigen über hinsichtlich der Synthese des Cementes. Man findet bei der Ueberschau über alle möglichen Elemente und deren Verbindungen keine zweckmässigere Auswahl als die eben zur Fabrikation von Portlandcement benutzten. Die Kieselsäure ist die verkieselnde Substanz *par excellence* und gleich hinterher als mit am nächsten liegend Thonerde und Eisenoxyd. Ferner eignet sich keine einzige Basis für den beabsichtigten Zweck, die Herstellung eines langsam auf Wasser reagirenden und möglichst dichten Mörtelproduktes, besser, als die Basis Kalk. Derselbe ist schwerlöslich, doch aber für etwa noch nöthig werdende Translocirung im Innern des Probekörpers nicht allzu unlöslich. Ferner können als Schmelzmittel hier die Alkalien nicht in Betracht kommen, und von den alkalischen Erden passt durch vorhandene Menge und Billigkeit des Materials keine hier besser als wieder Kalk. Ob Baryt und Strontian Portlandcement von ähnlichem Charakter und gleicher Güte nach anhaltenden Untersuchungen ergeben würden, muss dahingestellt bleiben, während die Ungeeigentheit der Magnesia, für Kalk als Ersatz zu dienen, von dem Verf. bereits wiederholt und ausführlich dargethan worden ist. Setzt man absolute Reinheit des Schmelzmittels, also hier des Kalkes voraus, so läuft die Erzeugung guten Portlandcements vornehmlich neben Einhaltung gewisser Mengenverhältnisse auf eine möglichst vorzügliche Vorbereitung der verkieselnden Substanzen, also hier vor Allem der Kieselsäure hinaus, die sowol bei der Rohfabrikation durch Schlämmen, Mischen u. dgl. und nachher noch durch die Art des Erbrennens bewirkt wird. Die vorzüglichsten Portlandcemente zeigen beim Auflösen in verdünnter Säure denn in der That auch in höherem Grade den gelatinösen Charakter, als mangelhaftere Produkte, die einen grösseren Antheil von Körnigem bez. Sandigem in der ausgeschiedenen Kieselsäure aufweisen und nicht eine so gleichmässig homogene Gallerte. Geschlämmte Materialien sind von diesem Gesichtspunkte aus im Vortheil gegen trockenes Verfahren,

zudem da bei Letzterem auch noch der Kalk erheblich unrein und mit unaufschliessbaren Substanzen durchsetzt sein kann. Indess ist eine nicht zu erhebliche Verunreinigung oft betreffs der Festigkeit nicht allzuempfindlich, sobald nur diese todten Massen, wie Schieferlamellen u. dgl., durch möglichste Vorkehrung, namentlich durch Herstellung möglichst grosser durchzumischender Haufen des vorgebrochenen Gutes, gleichmässig vertheilt werden, und sobald solche Beimengen wirklich nur indifferent sind und nicht etwa mit der Zeit auf Zerstörung hinarbeitende Ingredienzien enthalten. Das verhältnissmässig leichte Dichtbrennen der Steinkalke mag da manchen Nachtheil der Materialunvollkommenheit ausgleichen können. Schwieriger ist es, bei trockenem Mischverfahren absolut reine Farben des erhärteten Gutes zu erlangen, und muss behufs Erzielung solcher zu von Hause aus schon möglichst absolut reinen Materialien gegriffen werden. Indess in diesem Punkte leisten auch bisher nur ganz wenige Schlämmprodukte Vollkommenes. Es sei ja dem Fachmanne bekannt, dass das Schlämmen allerdings eine reine Farbe ergiebt, dass aber dieser Vortheil in Bezug auf Farbe durch später sich geltend machende Nichtbeachtung der erforderlichen Maassregeln beim Brennen, Mischen, Sortiren des Cementes etc. etc. durchaus compensirt werden könne. —

Th. Behrmann[1]) theilt die Ergebnisse seiner Versuche mit über das Steigen der Festigkeitszahlen bei der Cementprüfung mit der Abkürzung des Zerreissungsaktes. Bei Vergleichung von Cementprüfungsapparaten verschiedener Construktion fand Dyckerhoff vor einiger Zeit, dass die Zahlen bei jeder einzelnen Zerreissungsmethode zwar unter sich übereinstimmend, dass aber die Resultate der verschiedenen Apparate, unter einander verglichen, wesentlich verschieden waren (von 16—23 Kilogrm. per Quadratcentim. bei seinen Versuchen). Er schloss aus diesen Versuchen, dass die verschiedenen Zeiten, innerhalb welcher bei den einzelnen Apparaten der Bruch erfolge, obschon diese Unterschiede gering seien, die Hauptursache der beobachteten Differenzen bildeten. Allerdings kämen auch noch andere Momente dabei in Betracht. Deshalb sei es geboten gewesen, einen einheitlichen Normalzugfestigkeitsapparat einzuführen. Der Verf. bestätigte nun durch seine Arbeit die Angaben Dyckerhoff's. Bei einem Vergleiche der Apparate von Raasche in Riga und dem in Deutschland eingeführten Normalcementprüfungsapparate gab der letztere um ca. 25 Proc. höhere Prüfungszahlen als der erstere. Auch Behrmann suchte den Grund im Wesentlichen in der Verschiedenheit der Zeitdauer der Versuche und schloss daraus, dass vermuthlich auch bei demselben Apparate je nach der Zeitdauer des Zerreissungsaktes das Resultat variiren würde. Er stellte deshalb unter Benutzung des Normalcementprüfungsapparates ein Paar Versuchsreihen an, über die er folgende Angaben macht: Bei der ersten

1) Th. Behrmann, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 28 p. 256.

derselben liess er die Belastung rasch zunehmen, bei der zweiten möglichst langsam. Die Resultate waren folgende:

Nr. des Vers.	1. Versuchsreihe: Zeitdauer in Sekunden	Kilogrm. pro Quadratcentim.	2. Versuchsreihe: Zeitdauer in Sekunden	Kilogrm. pro Quadratcentim.
1	21	57,0	208	52,5
2	19	47,7	225	43,7
3	23	63,5	240	54,5
4	20	59,3	225	50,3
5	21	55,7	181	44,5
Mittel:	20,8	56,64	215,8	49,1

Vier andere zufällig vorhandene ältere Probestücke ergaben:

	rasche Belastung	langsame Belastung
	52,0 Kilogrm. pr. Quadratcentim.	44,5 Kilogrm. pr. Quadratcentim.
	53,0 „ „ „	39,5 „ „ „
Mittel:	52,5 Kilogrm. pr. Quadratcentim.	42,0 Kilogrm. pr. Quadratcentim.

Aus dem Mitgetheilten geht evident hervor, wie wesentlich es ist, bei Cementprüfungen nicht nur denselben (Normal-) Apparat anzuwenden, sondern auch unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, wenn verschiedene Beobachter übereinstimmende Resultate erhalten wollen. Richtig construirte Festigkeitsapparate allein sind durchaus nicht ausreichend. Es leuchtet ein, dass nach den langen mühevollen Versuchen, eine Einheitlichkeit in der Prüfung des Cements zur Durchführung zu bringen, dieser Gegenstand einer sorgfältigen Würdigung bedarf. Es erscheint deshalb unerlässlich, dass an möglichst vielen Punkten baldigst controlirende Versuche angestellt würden. Bestätigen sich die Angaben, so würde es nicht zu umgehen sein, dass die Prüfungsvorschriften bezüglich der Zeitdauer der Belastung eine Vervollständigung erführen. — W. Olschewsky[1]) stellte Versuche an über das Verhältniss von Zug- und Druckfestigkeit der Cemente und Cementmörtel. Ueber diesen Punkt sind schon wiederholt Untersuchungen veröffentlicht worden, so wurden z. B. bei vergleichenden Bestimmungen für eine Reihe Cemente, die auf der Ausstellung zu Philadelphia (1876) vertreten waren, Cementmörtel verwendet, die aus gleichen Volumen Cement und Sand gemischt waren. Aus den zerrissenen Körperhälften wurden Würfel geschliffen und an diesen die Druckfestigkeit ermittelt. Es ergab sich bei diesen Versuchen ein durchschnittliches Verhältniss zwischen Zug- und Druckfestigkeit von 1 : 6. Es galt nun festzustellen, ob dieses Verhältniss für verschiedene Mörtelmischungen ein gleiches, und von welchem Einfluss auf dieses Verhältniss die Form des zu zerdrückenden Probekörpers sei. Die Probekörper, welche bei den Versuchen zur Ermittelung der Zerreisungsfestigkeit dienten, sind nach den Normen des Handelsministeriums aus reinem Cement und aus einem

1) W. Olschewsky, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 43 p. 344.

Gemenge von 1 Th. Cement und 3 Th. Sand angefertigt. Die Druckfestigkeit wurde direkt an den Hälften der zerrissenen Probekörper ermittelt. Die Körper aus reinem Cement sind vor der Zerdrückung oberflächlich eben geschliffen, wohingegen dies bei den Körpern aus Mörtel nicht zulässig war, weil die Oberfläche doch nicht glatt wurde; die groben Sandkörnchen werden beim Schleifen einfach aus ihrem Bette von kittender Cementmasse herausgerissen. Diese Körperchen wurden, zwischen Bleiplatten ruhend, zerdrückt und nur dafür Sorge getragen, dass die ebensten in Verwendung gezogen wurden. Als Zerdrückungsapparat diente ein Doppelhebelapparat mit hundertfacher Uebersetzung. Die Zahlen für die Zerdrückungsfestigkeiten drücken die Belastungen aus, bei welchen die Zerstörung des Körperchens schon eine derartige war, dass er, zwischen den Fingern auf Biegungsfestigkeit geprüft, sich als zerstört erwies. Sie sind etwas höhere, als die, bei denen die ersten Risse sich zeigen, ohne dass der Körper jedoch zwischen den Fingern zerbrochen werden konnte. Es wurde bei Ermittelung der Zerdrückungsfestigkeit derart manipulirt, dass die Belastung successive um $^1/_2$ Kilo vermehrt und nach jedesmaliger kurzer Einwirkung der Körper hervorgenommen, besichtigt und zwischen den Fingern geprüft wurde. Es kam ein englischer und ein deutscher Cement zur Untersuchung.

Probekörper aus	Zerreissungsfestigkeit pro Quadratcentim.		Zerdrückungsfestigkeit pro Quadratcentim.		Verhältniss zwischen Zug- und Druckfestigkeit	
	nach 7 Tagen	nach 28 Tagen	nach 7 Tagen	nach 28 Tagen	bei der 7 Tagsprobe	bei der 28 Tagsprobe
	Kilo	Kilo	Kilo	Kilo	Kilo	Kilo
reinem englischen Cement	16,4	24,9	87,5	153,6	5,3	6,1
einem Mörtel von 1 Theil engl. Cement und 3 Theilen Sand	6,6	9,8	—	40,0	—	4,0
reinem deutschen Cement	21,3	24.9	131,0	155,4	6,1	6.2
einem Mörtel von 1 Theil des deutschen Cements und 3 Theilen Sand . .	9,1	11.9	—	56,1	—	4,7

Aus diesen Versuchen ergiebt sich: 1) Das Verhältniss zwischen Zug- und Druckfestigkeit ist ein geringeres bei Cementmörtel als bei reinem Cement und wird wahrscheinlich mit der Höhe des Sandversatzes abnehmen. 2) Das Verhältniss zwischen Zug- und Druckfestigkeit wird ein geringeres, wenn der zu zerdrückende Körper nicht in Würfelform, sondern in der Hälfte der Achtform zur Zerdrückung gelangt. Da bei einem Gemisch von gleichen Volumtheilen Sand und Cement nach früheren Versuchsresultaten sich das Verhältniss zwischen

Zug- und Druckfestigkeit wie 1 : 6 stellt, so sollte nach Folgerung 1) erwartet werden, dass es für reinen Cement ein höheres sei. Es ergab sich jedoch, wenn der zu zerdrückende Körper nicht die Würfelform, sondern die Hälfte der Achtform hat, d. h. wenn die gedrückte Oberfläche im Verhältniss zum Volumen eine grössere ist, bei reinem Cement nur ein Verhältniss von durchschnittlich 1 : 6 und hieraus lässt sich die Schlussfolgerung 2) ziehen. Der Verf. beabsichtigt seine Versuche fortzusetzen. —

Das Jahr 1879 hat abermals eine Anzahl von Apparaten zur Prüfung der Cementmörtel gebracht. H. Studt[1]) (in Mainz) hat einen solchen Apparat construirt (D. R. P. Nr. 261), welcher die direkte Ablesung der Festigkeit in Kilogramm für jedes Quadratcentimeter gestattet. Der Probeziegel wird oberhalb und unterhalb des zu zerreissenden Querschnittes von 5 Quadratcentim. von zwei Klauen gefasst, von denen die untere mittelst eines Gelenkbolzens an der Sohlplatte befestigt ist, während die obere Klaue an einem Bügel sitzt, welcher mit Hilfe einer Stellschraube gehoben werden kann. Die hierbei bis zum Eintritt des Zerreissens ausgeübte Kraft wird in der Weise gemessen, dass die Spitze der Stellvorrichtung durch ein Kölbchen die Glycerinfüllung eines Behälters zusammenpresst. Die entstehende Spannung wird durch ein aus zwei völlig getrennten Gehwerken bestehendes Doppelmanometer in der Art angezeigt, dass jede Skale direkt die zerreissende Spannung in Kilogramm für 1 Quadratcentim. abzulesen gestattet. Eine der Skalen ist mit einem Maximumzeiger versehen, der je nach Beendigung eines Versuches auf Null zurückzudrehen ist. Die Skalen beider Manometer sind durch direkte Belastung bestimmt. — Bei Anwendung des Zerreissungsapparates von Gebr. Riehle[2]) (in Philadelphia) wird das in der Form hergestellte Probestück von zwei Klauen erfasst und nach erfolgter Einstellung mittelst der Schraube durch Verschieben der kleinen Gewichte auf dem oberen Hebel zerrissen. Die Zerreissungsfestigkeit wird direkt abgelesen. — Um die Wasserdurchlässigkeit des Cementes zu prüfen, hat L. P. Raasche[3]) einen hydraulischen Dichtigkeitsmesser construirt, der nach W. Michaelis folgende Einrichtung hat. Der Apparat (Fig. 56) ist mittelst eiserner Klammern K auf einem eichenen Bret B befestigt, welches wieder durch Schrauben und Haken mit einer Wand verbunden wird. Der 0,5 Meter hohe kupferne, oben und unten geschlossene Cylinder C ist seitlich mit zwei Oeffnungen versehen, welche in die Röhren D und F ausmünden.

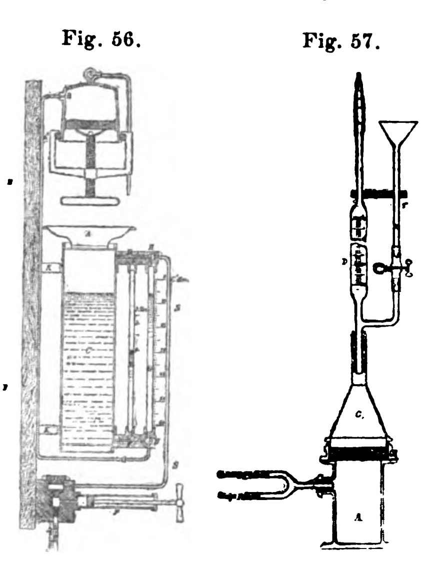
---

1) H. Studt, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 31 p. 249; Dingl. Journ. 233 p. 318.

2) Gebr. Riehle, Polytechn. Review 1878 p. 303; Dingl. Journ. 233 p. 318.

3) L. P. Raasche, Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln 1879 XV Nr. 2 p. 268; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 4 p. 26; Dingl. Journ. 233 p. 318.

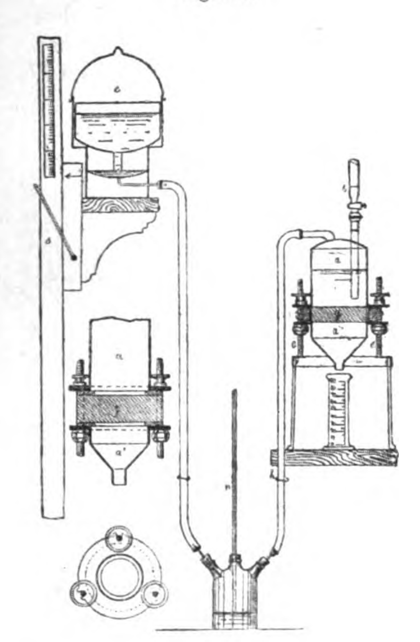
Durch letztere steht der Cylinder in Verbindung mit dem geschlossenen Manometer *M* und mittelst des Dreiweghahnes *H* mit dem in 0,1 Cubikcentim. getheilten Rohr *G*, während das Messingrohr *Q* zu dem schwach conischen Metallcylinder *R* führt, in welchem das zu prüfende Cementstück *c* mittelst der Schraube *r* festgehalten wird. Die Dichtung wird durch einen getalgten Gummiring bewirkt. Mittelst der Pumpe *P* kann man bei entsprechender Stellung des Dreiweghahnes *k* durch den Schlauch *S* Wasser oder Luft in den Cylinder *C* pressen. Da die dem Drucke ausgesetzte Fläche des zu prüfenden Cementmörtels genau 100 Quadratcentim. beträgt und der Querschnitt von dem Cylinder *C* 99mal so gross ist als von *G*, so würde bei gezeichneter Stellung der Hähne das Sinken des Wasserspiegels in *G* um 0,1 Cubikcentim. anzeigen, dass das Wasser 0,1 Centim. tief in den Cement eingedrungen ist. Das durchgesickerte Wasser wird in der Schale *A* aufgefangen. Dieser Apparat lässt zwar Drucke bis 10 Atm. zu, er ist aber theuer; Michaelis verwendet daher den nur bis 1 Atm. zulassenden Apparat Fig. 57. Auf den tubulirten gläsernen Fuss *A* mit breitem abgeschliffenem oberem Rande wird ein genau aufgeschliffener Messingring *B* gesetzt, welchem mittelst Gummiring das zu prüfende Mörtelstück *M* von genau 20 Quadratcentimeter in Wirkung tretender Fläche und 1 Centim. Stärke durch Einschrauben des Aufsatzes *C* dicht eingefügt wird; letzterer trägt die Messröhre *D*, welche bis 200 Cubikcentim. in 0,5 Cubikcentim. getheilt ist. Der Raum über der Mörtelscheibe bis zum Nullpunkt der Messröhre wird durch das Trichterrohr *T* mit reinem Wasser gefüllt; dann wird der Quetschhahn geschlossen. Nun wird durch eine mit dem Rohrstück *b* verbundene Luftpumpe der Raum unter dem Mörtelstück ausgepumpt; der zweite Schenkel *a* ist mit einem Manometer verbunden. Man kann dann an der Messröhre für jede beliebige Zeiteinheit die den Mörtel durchdringende Wassermenge für 20 Quadratcentim. direkt ablesen. Besser noch scheint der in Fig. 58 abgebildete Apparat von H. Frühling[1]) zu sein. Der


Fig. 56. Fig. 57.

1) H. Frühling, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 6 p. 44; Dingl. Journ. 233 p. 319.

mit einem breiten Rande versehene Kupferkessel *a* und der ebenfalls so hergerichtete Trichter *b* werden durch drei Schrauben mit Muttern passend gestellt, um das mit einem Dichtungsringe von Gummi umgebene Probestück *g* aufzunehmen. Durch eine bis zur Mündung des Kessels hinabreichende Röhre *h* wird derselbe mit derjenigen Flüssigkeit gefüllt, deren Durchlässigkeit in Bezug auf den Mörtel man zu prüfen wünscht. Der Druck wird durch Höher- oder Tieferstellen des mit Wasser oder Quecksilber gefüllten Gefässes *A* erzeugt. Da dasselbe sich wie eine unter der Flüssigkeit mit der Mündung eingetauchte Flasche entleert, ausserdem durch die passend angebrachten Quetschhähne ohne Störung des Gleichgewichtes des hydraulischen Druckes immer wieder gefüllt werden kann, so ist es leicht ersichtlich, dass man ein Probestück ohne Mühe Tage lang unter stets gleichem Drucke und doch bei beliebig zu wechselnden Probeflüssigkeiten beobachten kann. Ausser der leicht zu ermittelnden Höhe der Flüssigkeit in dem Wasser- oder Quecksilberbehälter dient noch die in der unter dem Arbeitstische aufgestellten Flasche befindliche Barometerröhre *B* zur stetigen Ablesung des vorhandenen Druckes. — Nach L. Erdmenger[1]) ist die Herstellung einer grösseren Zahl Normalproben ermüdend, für vergleichende Versuche daher folgendes Verfahren zur Gewinnung sogenannter lockerer Proben vorzuziehen, die allerdings geringere Festigkeiten haben als die nach den Normen hergestellten. Eine 2 Centimeter dicke eiserne Platte, die je nach der Grösse 6 bis 12 Proben fasst, wird mit einem Stück Packpapier belegt, auf welches dann die Formen möglichst dicht an einander gesetzt werden. Die aus 1 Th. Cement und 3 Th. Sand bestehende Trockenmischung wird mit 12 bis 14 Proc. Wasser angerührt und dieser also schon ziemlich dünne Brei gut in die Formen eingedrückt, ein wenig oben mit dem Spatel eingeklopft, lediglich um die Probe oben glatt zu machen. Da hier

Fig. 58.



1) L. Erdmenger, Thonindustrie-Zeit. 1879 p. 369; Dingl. Journ. 233 p. 222.

wegen der Verdünnung der Mörtel beim Schlagen ausweicht, so findet keine grössere Verdichtung statt, um so weniger, als nur einige Schläge gegeben werden. Nachdem man alle Formen oder so viele, als die angerührte Masse hergiebt, eingefüllt hat, werden dieselben, ohne die Proben von der Stelle zu rücken, nach einander abgezogen. Den Zusatz des Wassers wähle man so, dass dieses Abziehen ganz geschwind und bequem von statten geht. Ist die Platte voll, so wird sie an den Ort getragen, an welchem sie bis zur Abnahme der Proben, d. h. 24 Stunden, verbleiben soll. Es wird darauf eine neue Platte hingelegt und so immer in der Weise fortgefahren. Der Vortheil beruht hier also ausser in dem so schnellen Füllen und Wiederabziehen der Form ohne Oeffnen vor Allem noch darin, dass die Probe selbst bis zum Einlegen in Wasser gar nicht berührt wird, nicht einzeln mit der Form versetzt wird u. dergl. Da das Abziehen derartig feuchten Mörtels sehr bequem sich macht, die Probe selbst aber gar nicht eher bewegt und erschüttert wird, bis sie (nach 24 Stunden) ziemlich fest ist, so können selbst ungeschickte Hände hier nicht leicht etwas verderben. —

David Wilson[1]) (in Drays, Essex) construirte einen Apparat zum Trocknen nasser Cementmasse. — Das *Notizblatt* etc.[2]) bringt die Verhandlungen der *Kalk- und Cementsektion des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc.*, die lehrreiche Beiträge über die Cementfrage von Dyckerhoff, Frühling, Schiffner, Schumann, Schott, Delbrück u. A. enthalten. — Mit Bezug auf die im Jahresberichte 1877[3]) mitgetheilten Normen für einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandcement sind einige Arbeiten[4]) erschienen, auf die einfach verwiesen sei. — H. Frühling[5]) liess sich ein Cementgussdach patentiren (D. R. P. Nr. 5430), das im Wesentlichen auf eine Combination von bituminöser Pappe und Portlandcement hinauskommt. —

Produktionsstatistik der deutschen Cementfabrikation. Auf Grund der im Jahre 1878 vorgenommenen Selbsteinschätzung der Cementfabriken ist es möglich geworden, ein ungefähr zutreffendes Bild zu gewinnen. Man kann nach dem verarbeiteten Rohmaterial und den Bezirken unterscheiden:

1) David Wilson, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 48 p. 384.
2) Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. 1879 XV Heft 2 p. 172.
3) Jahresbericht 1877 p. 607.
4) Vergl. Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln 1879 Heft 2 p. 272; Dingl. Journ. 233 p. 222, 387.
5) H. Frühling, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 22 p. 199; 23 p. 208; Dingl. Journ. 233 p. 173.

	Rohmaterial	Gesammtproduktion in Tonnen à 170 Kilogrm. netto
1. Stettiner Fabriken	Kreide	ca. 490,000
2. Fabriken der Niederelbe	Kreide, Mergel und jüngerer Kalkstein	ca. 530,000
3. Märkische Cementfabriken	jüngerer Muschelkalk	ca. 200,000
4. Schlesische Cementfabriken	fester Kalkstein	ca. 280,000
5. Sächsische Cementfabriken	dolomitischer Kalkstein	ca. 25,000
6. Westfälische Cementfabr.	Kalkstein	ca. 190,000
7. Pfälzer und Rheinische Fabriken	Kalkstein und Mergel	ca. 710,000
8. Süddeutsche Fabriken	Kalkstein	ca. 200,000

Hiernach beläuft sich die Produktion von Portlandcement:

1. aus Kreide auf ca. 1,020,000 Tonnen
2. aus Muschelkalk auf ca. 200,000 „
3. aus festem Kalkstein auf ca. 1,405,000 „

im Ganzen ca. 2,625,000 Tonnen à 170 Kilogrm. netto.

Die erst etwa 25 Jahre alte Portlandcementfabrikation hat also bereits einen sehr erfreulichen Aufschwung genommen.

D. *Kalk und Gyps.*

G. Haensch[1]) (in Fürstenberg a/O.) liess sich einen continuirlichen Kalkofen mit Regenerativgasfeuerung patentiren (D. R. P.). Der neue Ofen besteht im Wesentlichen aus vier Theilen, den Generatoren, dem eigentlichen Ofen und zwischen beiden liegend einem Schornstein und dem Wechselapparat, welcher nach dem bekannten Princip für das Umstellen des Gas- und Luftstromes dient. Das vom Generator kommende Gas tritt aus dem Gaskanal durch den Wechselapparat gehend bald auf der linken bald auf der rechten Seite in den ca. 3 Meter breiten und 12 Meter hohen Schachtofen, und zwar etwa 2,5 Meter über der Ofensohle ein, nachdem es wie auch die beim Wechselapparat eintretende atmosphärische Luft eine in den Wänden des Ofens liegende Regeneratorkammer passirt hat. Beim Eintritt des Gases und der Luft in den Schacht findet die Verbrennung statt, und entweicht die Flamme in horizontaler Richtung in die zweite, der ersten gegenüberliegende Regeneratorkammer und von hier durch ein zweites Kanalsystem nach dem Wechselapparat, resp. von diesem in den Schornstein. Nach Umstellen der Wechselklappen nehmen die Verbrennungsgase einerseits, Gas und Luft andererseits den entgegengesetzten Weg, der abgekühlte Generator wird nun durch erstere wieder erhitzt und der heisse giebt die reservirte Wärme an den Gas- und Luftstrom ab. Die Construktion dieses Ofens ist eine sehr complicirte. Man denke sich nur, dass die für das Brennen des Kalkes direkt nutzbar werdende Weglänge der Flamme nur 3 Meter, die Entfernung der einen Generatorkammer bis zur anderen beträgt, und dass die Gangbarkeit des Ofens auf der unbedingten Anwendung eines separaten Schornsteins beruht, dessen Funktionen sonst der Schachtofen infolge seiner schornsteinähnlichen Form selbst verrichtet. Man könnte einwenden, dass die im Ofen nicht zum Verbrauch gelangende Hitze in den Regeneratoren und in den nach dem Wechselapparat führenden Kanälen aufgespeichert und wieder gewonnen wird durch Erhitzung des Gases und der Verbrennungsluft, aber dieser Einwand kann hier umsoweniger gelten, als ein grosser Theil der Hitze durch Strahlung und Leitung dennoch verloren geht und zudem

1) G. Haensch, Baugewerkszeitung 1879 Nr. 29; Stegmann's Zeitschrift für die ges. Thonwaarenindustrie 1879 Nr. 8 p. 183.

zwingende Gründe für Anwendung der in jedem Falle complicirten *regenerativen* Gasfeuerung für das Brennen von Kalk überhaupt nicht vorliegen. Nicht einleuchtend ist es, wie der Construkteur es möglich machen will, nur die Verbrennungsgase durch den Schornstein, die aus dem Kalk sich entwickelnde Kohlensäure aber durch den Ofenschacht entweichen zu lassen. Beide communiciren mit demjenigen Theile des Ofens, wo die Verbrennung erfolgt und wenn die Zugkraft des Schornsteins grösser ist als die des Ofenschachtes, was der Fall sein muss, wenn von einer Wiedergewinnung der Wärme der Verbrennungsgase mittelst der Regeneratoren die Rede sein soll, so wird und muss jener auch die Kohlensäure mit evacuiren, ist es aber umgekehrt, so steigen alle gasförmigen Produkte im Ofenschachte auf und entweichen ins Freie. Wie die Sache liegt, werden sowol der Schornstein wie der Ofenschacht wirken und dafür sorgen, dass die Verbrennungsprodukte und die Kohlensäure sich recht innig mischen und in beiden Richtungen entweichen. Man darf nicht ausser Acht lassen, dass die Entsäuerung des Kalkes am lebhaftesten gerade in der Zone der höchsten Temperatur stattfindet, da diese mit der Richtung der den Schacht horizontal passirenden Flamme gerade zusammentrifft; es muss daher die Kohlensäure direkt mit der Flamme in die Regeneratoren gelangen und endlich durch den Schornstein entweichen. —

Mit der Einführung des Elutionsverfahrens zur Gewinnung des Zuckers aus der Melasse stellte sich die Nothwendigkeit einer genauen Bestimmung des Aetzkalkes im gebrannten Kalke heraus. Die bisher für genügend gehaltene Scheibler'sche Methode, den Aetzkalk durch Digeriren mit einer fünfprocentigen Zuckerlösung als Zuckerkalk zu lösen und im Filtrat mit Säure zu titriren, ergiebt Zahlen, die von denen durch Gewichtsanalyse ermittelten, resp. danach für Aetzkalk berechneten, sehr abweichen und zwar um so mehr, je mehr fremde Bestandtheile (Kieselsäure, Thonerde) der Kalk enthält. Bodenbender und Ihlee[1]) veröffentlichen eine grössere Anzahl von Untersuchungen gebrannter Kalke, die sie nach Gewichtsanalyse, nach der Scheibler'schen Methode und nach der von Grandeau empfohlenen, Lösen des Kalkes in mässig concentrirter Ammonnitratlösung und Fällen mit oxalsaurem Ammon, ausführten. Die Scheibler'sche Methode ergab bei zweistündigem Digeriren gegenüber der gewichtsanalytischen stets zu niedrige Resultate, bei 8 Bestimmungen 4,46 bis 23,70 Proc., die überdies bei demselben Kalke variirten, wenn andere, grössere Zuckermengen oder verschiedene Digestionsdauer zur Anwendung kamen. Das Verfahren der Wechselwirkung von Aetzkalk und Ammoniumnitrat ergiebt für den Gehalt an Aetzkalk Zahlen, die bei Rohkalken mit geringem Kieselsäuregehalt mit den durch Gewichtsanalyse ermittelten übereinstimmen; bei

1) Bodenbender und Ihlee, Zeitschrift des Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches 1879 p. 714; Chem. Zeit. 1879 Nr. 41 p. 599; Chem. Centralbl. 1879 p. 584.

grösserem Gehalt an Kieselsäure aber natürlich nicht unbedeutende Abweichungen davon zeigen, weil nach letzterer der als Silicat vorhandene Kalk als Aetzkalk berechnet wird. Die Verff. sind der Ansicht, dass auf alle Fälle die von Grandeau angegebene Methode den sämmtlichen wirksamen Aetzkalk ergebe, was von der Scheibler'schen durchaus nicht zu behaupten sei. Man könne auch, ohne einen grossen Fehler zu begehen, den in salpetersaurem Ammon unlöslichen Rückstand wägen, und die Differenz, d. h. das durch salpetersaures Ammon gelöste, in allen Fällen, wo der Kalk gar keine oder nur wenig Magnesia enthält, als Aetzkalk annehmen. — Joh. Seyffart[1]) bespricht die Scheibler'sche Methode der Aetzkalkbestimmung. — Bindung von Kohlensäureanhydrid durch wasserfreies Calciumoxyd beginnt nach Versuchen von K. Birnbaum und M. Mahn[2]) unter gewöhnlichem Luftdruck beim Schmelzpunkt des Zinks. Eine bestimmte Menge Kohlensäure wird hierbei nicht aufgenommen; im allgemeinen um so mehr, je länger die Einwirkung dauert. Das von den Verff. beobachtete Maximum der Kohlensäureabsorption beträgt etwas mehr als die Hälfte der Kohlensäuremenge, welche der Kalk zur Bildung des neutralen Carbonates bedürfte. Bei zwei Versuchen nahm die Menge des absorbirten Kohlensäureanhydrids bei längerem Erhitzen wieder ab, da selbst das fertig gebildete neutrale Calciumcarbonat bei der Temperatur des schmelzenden Zinks nicht mehr ganz beständig ist. —

Der im vorigen Jahresberichte[3]) bereits kurz erwähnte rotirende Gypsbrennofen von S. Walzer (oder Walser)[4]) (in München), der sicher beachtenswerth ist, sei nun ausführlicher beschrieben. Wie bekannt, geschieht das Gypsbrennen zur Zeit in Oefen, welche nach Art der Backöfen construirt sind. Hierbei muss der im Brand befindliche Gyps mittelst hölzerner Krücken gerührt werden, um die gleichmässige Entfernung des Wassers zu bewerkstelligen, ohne den auf der Lehmschichte des Ofens direkt liegenden Gyps zu stark zu brennen. Es hängt sohin die Qualität des Gypses wesentlich von dem Fleisse und der Aufmerksamkeit des Brenners ab. Ferner erfordern solche Brennöfen eine Zeitdauer von nahezu 4 Stunden zur Vollendung eines Brandes, und liefern sohin täglich (innerhalb 24 Stunden) nur 6—7 Brände à 7 Hektoliter, also 42 bis 49 Hektoliter fertigen Gyps. Der neue rotirende Brennofen ist aus Eisen construirt, und mit einem Motor in Verbindung gebracht, der mittelst versetzten Getriebes den über den Feuer liegenden und von der Flamme umspülten Brennkessel von cylindrischer Form in

1) Joh. Seyffart, Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie 1879 III Nr. 15 p. 233.

2) K. Birnbaum und M. Mahn, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1547; Dingl. Journ. 234 p. 159; Chem. Industrie 1879 Nr. 10 p. 356.

3) Jahresbericht 1878 p. 726.

4) Simon Walzer, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1879 Heft 5 und 6 p. 204; Industrie-Blätter 1879 Nr. 40 p. 366.

einer langsamen Rotation erhält, so dass durch die an der Achse befestigten Schaufeln ein beständiges, aber ganz gleichmässiges Umwenden des durch eine verschliessbare Oeffnung eingebrachten Kesselinhaltes stattfindet. Hierdurch wird in erster Linie eine weitaus bessere Qualität des Gypses erzielt. Die während des Brennens erzeugten Dämpfe gehen durch eigene Seiten-Röhren mit in den Rauchkamin. Die Vollendung eines Brandes erfordert sammt Füllung und Leerung des Kessels durch einen trichterförmigen Auslass, eine Zeitdauer von etwas über 1 Stunde, so dass täglich, d. i. innerhalb 24 Stunden 17—18 Brände à 6 Hektoliter sich ergeben, sohin 102—108 Hektoliter Gyps geliefert werden können. In zweiter Linie wird demnach mehr als das Doppelte an Quantität erzielt. Der Feuerungsmaterialbedarf beider Oefen ist vollkommen gleich, dagegen werden bei dem rotirenden Gypsbrenner noch 2—3 Arbeitskräfte erspart. — Zur Herstellung von Gyps als Beschwerungsmaterial behandelt C. T. Tomkins[1]) (in New-York) (E. P. Nr. 1874 v. 9. Mai 1878) natürlichen gebrannten Gyps mit der 7fachen Menge Wasser, welches $^{3}/_{4}$ Stunden lang tüchtig umgerührt wird. Es tritt dann kein Sieden ein, sondern der Gyps bildet nadelförmige Krystalle, die als Papierzusatz und zum Beschweren von Baumwollenstoffen besonders geeignet sein sollen. (Wie die Redaktion der Chem. Industrie hierzu bemerkt, liegt hier der seiner Herstellungsweise nach wolbekannte, in glänzenden Nadeln krystallisirende halbgewässerte Gyps, den man wegen seiner Aehnlichkeit mit Salzen von Alkaloiden, zu deren Verfälschung er früher vielfach verwendet wurde, „organischen Gyps" nannte, vor.)

Dechend[2]) (in Bonn) nahm auf seine Methode, Gypsabgüsse abwaschbar zu machen[3]), ein Patent (D. R. P. Nr. 3203). Seit mehreren Jahren ist man bestrebt, ein Verfahren zu ermitteln, um Gypsabgüsse gegen die schädlichen Einwirkungen des Staubes zu schützen und leicht abwaschbar zu machen. Keiner der bisher gemachten Vorschläge hat aber den Zweck vollständig erreicht. Der beste Vorschlag ist der von Reissig[4]). Nach demselben sollen die Gypsabgüsse, um sie zu härten und zu verdichten, zunächst in eine Auflösung von Baryt in Wasser getaucht und dann mit Seife behandelt werden. Das Verfahren ist umständlich, weil man die Gypsabgüsse vollständig in die Barytauflösung eintauchen und längere Zeit darin liegen lassen muss, und dieselben dann sehr lange, grosse Gegenstände Jahre lang, nass und daher unversendbar bleiben. Auch wird durch das Verfahren der Zweck nur unvollständig erreicht, da die Seife, mit welcher dabei die Poren verstopft werden sollen, in Wasser löslich ist und beim Waschen der Abgüsse verschwindet. Endlich ist damit aber der grosse Nachtheil

1) C. T. Tomkins, Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 206; Chem. Zeit. 1879 Nr. 17 p. 210.
2) Dechend, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 3 p. 22.
3) Jahresbericht 1878 p. 728.
4) Jahresbericht 1877 p. 624.

verknüpft, dass sich in Folge der Einwirkung des Baryts auf die im Gyps befindlichen Eisenverbindungen gelbe Flecke (Eisenoxyd) auf der Oberfläche der Abgüsse bilden, welche diese in hohem Grade verunstalten. Alle diese Mängel werden nach der Versicherung des Patentinhabers bei dem neuen Verfahren vermieden. Es besteht im Wesentlichen darin, dass man die Gypsabgüsse zunächst mit heisser Boraxlösung härtet und dann durch Bildung unlöslicher Niederschläge in den Poren eine völlig zusammenhängende Oberfläche herstellt, die weder Staub eindringen lässt, noch durch Abwaschen des äusserlich darauf liegenden alterirt wird. Dabei sind die anzuwendenden Substanzen so gewählt, dass eine Ausscheidung von Eisenoxyd oder Aehnlichem nicht stattfinden kann. Eine warm gesättigte und heisse Auflösung von Borax in Wasser wird mit einem Pinsel im Ueberschusse auf die Gypsgegenstände aufgetragen, bis der gewünschte Härtegrad erreicht ist. In der Regel genügt hierzu ein zweimaliges Aufstreichen. Bei Formstücken ist aber ein fünf- bis sechsmaliges Ueberstreichen nothwendig, um ihnen die erforderliche besondere Härte zu geben. Ein besonderes Trocknen der mit Borax getränkten Abgüsse ist in der Regel unnöthig. Nur sehr dünnwandige Formstücke mögen in Trockenschränken entwässert werden. Sodann wird Chlorbarium in warm gesättigter heisser Lösung überschüssig aufgepinselt. Hierbei genügt ein zweimaliges Aufstreichen. Den Schluss des Verfahrens bildet das Bepinseln der Gegenstände mit einer heissen Seifenauflösung in Wasser, welche mit Begierde von der fast trocknen Gypsmasse eingesaugt wird. Die auf der Gypsmasse verbleibende überschüssige Seife nimmt man mit heissem Wasser herunter und spült so lange mit kaltem Wasser nach, bis letzteres auf der Gypsoberfläche perlt. Die ganze Operation ist ohne Anwendung irgend welcher Apparate selbst bei den grössten Gegenständen in wenigen Stunden vollendet und liefert sofort fertige, zur Versendung geeignete Waare. Die Oberfläche der Gypsgegenstände besteht nur aus Substanzen, welche in Wasser unlöslich sind und kann folglich auch leicht und schnell gereinigt werden. Vor allem aber ist das Auftreten gelber Flecke durch die Anwendung solcher neutraler Salze vermieden, welche im Gegensatze zu den Alkalien (Baryt) die im Gypse vorhandenen Eisenverbindungen unverändert lassen. Die Patentansprüche erstrecken sich auf folgende Punkte: 1) Die Benutzung von Chlorbarium zur Herstellung von Niederschlägen in den Poren der Gypsabgüsse. 2) Der Zusammenhang der Operationen, durch welche eine für Wasser undurchdringliche und dabei fleckenfreie Oberfläche geschaffen wird. Die letztere besteht aus unlöslichen Substanzen und kann daher auch ohne Schaden abgewaschen werden. Zu 1 kann man anstatt des Chlorbariums andere lösliche Barium-, Calcium-, Strontium-Salze, kurz solche Substanzen anwenden, welche zur Bildung unlöslicher Niederschläge geeignet sind, ohne Ausscheidung von Eisenoxyd zu bewirken. Zu 2 kann ebensowol vorher als nachher gehärtet werden, auch die Härtung mittelst Alaun oder anderen Substanzen statt mit Borax vollzogen werden. Als neu be-

trachtet der Patentträger α) Herstellung unlöslicher Niederschläge in den Poren der Gypsabgüsse bezw. -Formen unter Vermeidung von Metalloxyd-Ausscheidungen, durch Anwendung der neutralen Salze von Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Blei und Eisen. β) Das beschriebene Verfahren der Zubereitung der Gypsabgüsse bezw. -Formen in seinem ganzen Zusammenhange. (Die Härtung des Gypses durch Alaun ist schon öfters versucht worden, ohne dass dabei ein befriedigendes Resultat erzielt worden wäre. Was die successive Anwendung von Borax und Chlorbarium betrifft, so ist mit der Zeit die Auswitterung von löslichen Salzen zu befürchten, welche die Oberfläche der Gypsobjekte zerstört. Die Vorschläge von F. Filsinger[1]) erscheinen weit rationeller. d. Red.) —

Ueber die Herstellung von Stuckmarmor liegen interessante Mittheilungen vor. Während bei dem gewöhnlichen Verfahren der Herstellung von Stuckmarmor auf Wänden, Säulen etc. zuerst der Untergrund hergestellt wird und nachher die Oberfläche, welche den Marmor etc. nachahmen soll, Zeichnung und Farbe erhält, wird nach dem patentirten Verfahren von J. Simonis[2]) (in Cöln) (D. R. P.) die marmorirte Fläche auf dem umgekehrten Wege gebildet. Sie wird zuerst mit Farbe und Zeichnung fertig hergestellt und dann das Material, welches später den Untergrund bildet, von der Rückseite aufgebracht. Diese Herstellungsweise erlaubt und bedingt ganz andere Mittel zur Erzeugung der Zeichnung und Färbung als die bisherige und lässt bedeutende Effekte erreichen. Der Gang der Arbeit ist dabei folgender: Auf eine glatte Fläche wird der mit Farbe angemischte Cement, Gyps oder das sonstige hierzu dienliche ähnliche und erhärtende Material so aufgebracht, dass die verschiedenen Zeichnungen und Farbennuancen unmittelbar auf der glatten Fläche entstehen. Die gefärbte und mit Zeichnung versehene Schicht wird nur einige Millim. stark gemacht, und im allgemeinen aus einer reinern und feinern Qualität des Cements hergestellt. Es erfolgt dann eine Verstärkung dieser dünnen, die Marmorirung enthaltenden Schicht durch weiteres Auftragen des Cements auf der Rückseite bis zur gewünschten Dicke. Das Material der glatten Fläche ist so gewählt, dass nach dem Erhärten des Cements, Gypses oder sonstigen geeigneten Materials sich der hergestellte Körper ablöst. Letzterer zeigt dann also auf der Seite, welche mit der glatten Fläche in Berührung war, die Marmorirung und wird nun mit Kitt oder den übrigen gebräuchlichen Mitteln an die zu verzierende Stelle befestigt. Bei der Herstellung des Stuckmarmors für ebene Flächen dient z. B. als glatte Fläche, auf der die Arbeit ausgeführt wird, eine Glasplatte oder glatte Steinplatte. Ein Strang von Floretseide, Werg oder Cordel wird in eine ziemlich dünnflüssige Mischung von dem mit der ent-

1) Jahresbericht 1877 p. 626.

2) J. Simonis, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 64; Industrie-Blätter 1879 Nr. 11 p. 89; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 4 p. 29.

sprechenden Farbe angemischten Cement getaucht und, nachdem er eine genügende Menge aufgenommen hat, so auseinander gezupft, dass sich eine Masse bildet, welches einem verwirrten Spinngewebe vergleichbar ist. Die sich nach allen Richtungen durchkreuzenden Fäden bilden die Grundzeichnungen für das Geäder. Dieses Gewebe wird auf die Glasplatte aufgelegt und nun angemischter Cement in verschiedenen passenden Farben und von Teigconsistenz mit einem Besen oder Pinsel aufgespritzt. Wenn die aufgespritzte Schicht einige Millim. stark geworden ist, wird das Gewebe abgehoben. Es färbt auf seinem Wege durch die Cementschicht diese letztere und hinterlässt die Copie seiner Figurirung, indem die gefärbten Ränder, welche es bei seinem Durchgang durch die Cementschicht gebildet hat, zusammenfliessend den Raum ausfüllen, den zuvor das Gewebe eingenommen hatte, und sich durch die intensivere Farbe von den nebenliegenden schwächer gefärbten Schichten auszeichnen. Die so erhaltene dünne Schicht wird durch ferneres Auftragen von Cementmischung auf die Rückseite verstärkt. Wie hier zur Hervorbringung des Geäders Floretseide, Cordel oder Werg benutzt ist, kann man sich auch anderer Mittel bedienen. Durch Auftupfen von gefärbtem Cement, Aufzeichnen mit demselben, durch Aufspritzen lassen sich Adern, Punkte und dergl. herstellen, welche sich dann in dem schwächer gefärbten, zugleich oder später aufgetragenen Cement auszeichnen. Hierzu lassen sich überhaupt die verschiedensten Mittel, auch ähnliche, wie bei der alten Methode, verwenden. Für Flächen, welche nicht eben sind, z. B. runde Säulen, profilirte Gliederungen, Sculpturarbeiten, wird zunächst vom Gegenstand ein Negativ-Modell in Gyps, Schwefel oder sonstigem geeigneten Material angefertigt. Bei Gyps wird die Fläche, welche zur Herstellung der Marmorirung dient, mit einer Schellacklösung überzogen und nun die marmorirte Schicht mit ihrer nöthigen Verstärkung auf den so glatt präparirten Flächen des Modells ganz in derselben Weise hergestellt, wie es zuvor beschrieben worden ist. Bei glatten runden Säulen wird als Fläche, auf der der Marmor erzeugt wird, glattes Papier genommen und die 4 bis 5 Millim. dünne marmorirte Schicht noch feucht mit ihrer Rückseite auf die zuvor passend glatt vorbereitete Säule aufgeklebt, wobei das Papier wegen seiner Biegsamkeit erlaubt, dass sich die gebildete Schicht der Rundung der Säule anschliesst. Zur Herstellung des Stuckmarmors wird im allgemeinen ein englischer Cement verwendet und zwar für die marmorirte Fläche selbst eine Prima-Qualität, welche in der Grundfarbe schneeweiss ist, so dass auch ganz weisse Marmorirung dargestellt werden kann, ebenso wie die Reinheit der Farbenmischungen nur in schönem weissen Cement erzielt werden kann. Für die Verstärkung der nur 4 bis 5 Millim. starken marmorirten Schicht wird eine geringere Sorte benutzt. Nachdem die Cementschicht von der glatten Fläche, auf welcher die Marmorirung gebildet wurde, abgenommen ist, bedarf sie noch der Politur, die zuerst mit Schlangenstein, demnach mit Zinnasche ausgeführt wird. Dabei werden zugleich etwa entstandene Luftblasen ausgestrichen und aus-

gefüllt. Marmor, der dem Wetter ausgesetzt ist, kann noch einen Ueberzug von Firniss oder Wasserglas erhalten. —

K. W. Kunis[1]) (in Reudnitz-Leipzig) liess sich ein Verfahren zur Herstellung künstlicher Steinmassen (richtiger ausgedrückt von Magnesiacement![2]) d. Red.) patentiren (D. R. P. Nr. 5270). Zur Herstellung von künstlichen Steinmassen der verschiedensten Art verwendet man nach diesem Verfahren die Verbindung, welche durch Vermischen von Salzsäure mit gebranntem Magnesit entsteht. Zu dieser Mischung wird, je nach der beabsichtigten Beschaffenheit der zu erzielenden Steinmasse, irgend ein Mineral oder eine Erdart, mit oder ohne färbende Stoffe, hinzugemischt. Die betreffenden Mineralien oder Erden, mit oder ohne färbenden Zusatz, werden mit gebranntem Magnesit gemischt, alsdann die Salzsäure hinzugefügt, die Masse tüchtig durch einander gearbeitet und dann in Formen gestampft oder gepresst. In Zeit von fünf bis sechs Stunden ist die Masse erhärtet und kann erforderlichen Falls sofort in Gebrauch genommen werden. Die Mischungsverhältnisse sind keineswegs feststehende, sie schwanken, je nach dem Material, welches zugesetzt wird, je nach dem specifischen Gewichte der verwendeten Säure, sowie dem Zwecke, welchem die hergestellte Steinmasse zu dienen bestimmt ist. Als Anhalt in dieser Richtung kann indess folgende Vorschrift dienen. Je härter das zu fertigende Material werden soll, um so trockener halte man die Masse, d. h. so, dass sie sich eben noch formen lässt. Auf die beschriebene Weise lassen sich allerhand Smirgelwaaren, Mühlsteine, Bauornamente, Bildsäulen, Marmor, Malachit etc. herstellen bezw. in einer auch weitgehenden Anforderungen genügenden Weise nachahmen. Die so hergestellten Gegenstände sind völlig wetterbeständig, sie können ohne Mühe bis zu der Härte gebracht werden, dass sie Glas ritzen, Eigenschaften, deren Vorhandensein vorwiegend der Verwendung der Salzsäure beim Verfahren zugeschrieben werden kann. Die Salzsäure ist es, welche den mehr oder weniger kleinen Antheil an Kohlensäure, welcher trotz des Brennens des Magnesits noch zurückbleibt, austreibt. Sie vermeidet jede Ueberladung der Masse mit Magnesium, welche ihr unter Benutzung des Chlormagnesiums anstatt der Salzsäure (was ein älteres Verfahren der Herstellung künstlicher Steine vorschreibt) zu Theil wird. Dem in Folge der einfachen Mischung von Chlormagnesium mit Magnesit sich herausstellenden „Zuviel“ an Magnesium in der Steinmasse mag es zuzuschreiben sein, dass die Produkte des eben erwähnten, schon bekannten

---

1) K. W. Kunis, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 29 p. 154; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 21 p. 187; Dingl. Journ. 233 p. 173.

2) Vergl. die Arbeiten von Sorel, Jahresbericht 1867 p. 412; von C. Bender, Jahresbericht 1870 p. 357 und die von W. Riemann, Jahresbericht 1868 p. 369. Letzterer nennt seinen künstlichen Stein *Albolith*. Ferner sind die Arbeiten über die künstlichen Steine der *Union Stone Comp.* in Boston (Jahresbericht 1878 p. 615) und endlich die von C. Heintzel über den Cajalith (Jahresbericht 1878 p. 616) zur Beleuchtung des neuen Verfahrens von Kunis von Belang. Die Red.

Verfahrens weniger schnell erhärten, nicht zu so hohem Härtegrad gebracht werden können und durchaus nicht so wetterbeständig sind, wie sich dies auf Grund von Beobachtungen bei den Erzeugnissen des den wesentlichen Inhalt der gegenwärtigen Erfindung bildenden Verfahrens ergeben hat. Es seien noch einige Beispiele der Anwendung der beschriebenen Masse angeführt. Zur Herstellung von Smirgelwaaren werden benutzt: 4 Gewichtstheile Smirgel, 1 Gewichtstheil gebrannter Magnesit und so viel Salzsäure, dass eine Masse entsteht, welche beim Zusammendrücken mit der Hand eben noch zusammenhält. Die Menge der Salzsäure schwankt je nach der Qualität des gebrannten Magnesits. Um künstlichen Marmor zu bereiten, wird mit gebranntem Magnesit und Salzsäure ein Teig hergestellt, dem man durch Zusatz von Farben, die durch die Säure keine Veränderung erleiden (grüne Erde etc.), oder auch von solchen, welche sich verändern (wie z. B. übermangansaures Kali), den entsprechenden Farbeton der zu bildenden Adern giebt. Nach Einfüllung dieses Teiges in eine geeignete Spritze wird durch Aufspritzen desselben auf eine Glasplatte die Bildung der Adern vorgenommen. Nachdem dies geschehen, erübrigt es nur, einen zweiten, etwas dünnflüssigeren, entsprechend gefärbten Teig zu bilden, ihn über die vorhergestellten Adern wegzugiessen und alsdann die Masse erhärten zu lassen. Der Anspruch des Patentinhabers erstreckt sich auf die Verwendung von Salzsäure in Verbindung mit gebranntem Magnesit zur Herstellung künstlicher Steinmassen aller Art, wie im wesentlichen vorstehend beschrieben. —

Eynard und Cahors[1]) wollen nach einem französischen Patent die Herstellung von hydraulischem Kalk und Cement durch Zusatz von Schwefelsäure, Salzsäure etc. zu den Rohstoffen vor dem Brennen erleichtern und verbessern. Näheres in der Brevetbeschreibung. —

Zur Herstellung künstlicher Steinmassen will O. Loew[2]) (in München) (D. R. P.) Sand oder ein Gemenge von Sand und feingepulvertem Thon, Gyps oder Kreide zuerst bei höherer Temperatur trocknen, dann feingepulverten Aetzkalk und Harz (Colophonium) zufügen und die Mischung noch heiss in Form drücken[3]). Je nach dem Zweck, zu dem die Masse Verwendung finden soll, können die Verhältnisse in gewissen Grenzen schwanken; für Herstellung von grösseren Steinblöcken, von Grabmonumenten, Säulen, Statuen, Brunnen, Pfeiler- und Randsteinen empfiehlt sich gröberes Material, für Pflasterungen und

1) Eynard u. Cahors, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 1 p. 46.

2) O. Loew, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 30 p. 242; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 33 p. 303; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 406; Dingl. Journ. 234 p. 157; Industrie-Blätter 1879 Nr. 38 p. 343.

3) Die Verwendung des Harzes als Bindemittel bei der Herstellung künstlicher Steinmassen ist nicht neu. Es sei nur an das Terresin des Ingenieurs Busse in Leipzig erinnert, welches als Schwellenersatz längere Zeit auf der Leipzig-Dresdener Eisenbahn Verwendung fand. Vergl. auch Jahresbericht 1870 p. 320.

Röhren grossen Kalibers feineres; für letztere Zwecke ist insbesondere feiner Kalksand oder der bis jetzt als völlig werthlos erachtete Strassenstaub gut verwendbar, welcher eine äusserst harte, für Wasser undurchdringliche Masse liefert. Für Pflasterungen ist auch ein geringer Zusatz von Theer oder hochsiedenden Kohlenwasserstoffen zweckmässig. Je nach der Gesteinsart, die man nachahmen will, kann man auch verschiedene Farbstoffe zusetzen. So ist z. B. zu verwenden:

a) *für Trottoirs:*

Strassenstaub	78 Theile
Colophonium	17 „
gebrannter Kalk . . .	5 „

b) *für Röhren:*

feiner Sand	40 Theile
Kalksteinpulver . . .	20 „
Thon	16 „
Colophonium	20 „
gebrannter Kalk . . .	4 „

c) *für Sandstein-Imitation:*

	gelblich	dunkelgrau	roth
feiner Sand . . .	80	60	64
Strassenstaub . . .	—	18	12 (Kreide)
Colophonium . . .	17	18	18
gebrannter Kalk . .	3	4	4
Zinnober	—	—	2

d) *für Marmor-Imitation:*

	schwachgelb bis weiss	meergrün	Fleischfarbe
grober weisser Sand . .	30	28	28
Kreide	42	42	42
Ultramarinblau . . .	—	2	1
Zinnober	—	—	1
Colophonium	24	24	24
gebrannter Kalk . . .	4	4	4

Basaltimitation lässt sich durch Zugabe eines leicht verkohlenden Körpers oder Bildung von Schwefelmetallen in einem Gemenge von Strassenstaub, Harz und Kalk herstellen. Die porphyrartige Struktur der Trachyte und das feinkörnige Ansehen gewisser Granite lassen sich durch Gebrauch verschiedenfarbigen Sandes nachahmen. An Härte giebt der künstliche Sandstein und Marmor den Naturprodukten kaum etwas nach und gegen Atmosphärilien soll derselbe sehr widerstandsfähig sein. Bei der Undurchdringlichkeit für Wasser hat diese Masse verschiedene Vortheile über manche natürliche Gesteine, welche infolge des Gefrierens von eingedrungenem Wasser leicht einer mechanischen Verwitterung und Zerbröckelung unterliegen. Nur die Nachgiebigkeit bei hohen Temperaturen setzt der Verwendbarkeit für specielle Zwecke, z. B. für Mauern bei Wohnungsbauten, eine Grenze; dagegen würde sich die Masse zur Anfertigung von Wasserleitungsröhren, zu Pflasterungen von Parkwegen, feuchten Keller- und Hofräumen eignen, auch zu Steinkitten und als Mörtel bei Wasserbauten, in welchem Falle selbstverständlich die zu verbindenden Stücke erhitzt werden müssten. Von grosser Wichtigkeit ist der Kalkzusatz, indem dadurch eine chemische

Verbindung herbeigeführt wird, welche geringere Sprödigkeit und höhern Schmelzpunkt als das Colophonium besitzt. Letzteres wird bereits bei 70° weich und büsst schon unter dieser Temperatur an Cohäsion ein, infolge dessen ein ohne Kalkzusatz hergestelltes Trottoir, abgesehen von der rascheren Abnutzung infolge der Sprödigkeit, einer längeren Einwirkung der Sonne nicht Stand halten würde, wie auch grössere Steinmassen einem Druck bei höherer Sommertemperatur nachgeben müssten. Der Kalkzusatz wird grösser genommen, als theoretisch erforderlich, um die Vereinigung auch bei nicht völlig homogener Mischung zu erleichtern. Selbst wenn aber bei zu rasch ausgeführter Manipulation nur ein Drittel des Harzes in die Kalkverbindung übergegangen sein sollte, so ist doch der Erweichungspunkt bereits um 30 bis 40° C. über den des Colophoniums hinaufgerückt, und hat die grosse Sprödigkeit desselben beträchtlich abgenommen. Ein solches Produkt lässt sich nöthigenfalls leicht wieder umschmelzen und durch weitere Zusätze in Farbe und Struktur abändern. Die vollständige chemische Vereinigung vor dem Pressen herbeizuführen, kann nicht empfohlen werden, da die Masse in diesem Falle noch im Mischgefäss trotz einer Temperatur von etwa 200° hart werden würde und sich dann schlecht pressen liesse. Viel besser lässt sich dieses Ziel dadurch erreichen, dass man die heisse Mischung, sobald sie eine gewisse Plasticität erlangt hat, was nach etwa 5 Minuten der Fall ist, in die Form stampft oder presst und in dieser noch 15 bis 20 Minuten einer Temperatur von etwa 160° aussetzt, worauf man langsam abkühlen lässt. Der Kalk kann sowohl als Calciumoxyd wie als Hydrat angewendet werden; das erstere ist trotz seiner etwas langsameren Wirkungsweise vorzuziehen, da es bei dem chemischen Process kein Hydratwasser abscheidet, welches in grösserer Menge die heisse Masse in Blasen auftreibt und das Pressen erschwert. Der Kalk kann auch durch Baryt, Strontian und Magnesia und bis zu einem gewissen Grade durch Zinkoxyd vertreten werden. —

E. Meyer[1]) (in Köpenick) liess sich ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen für Zwecke des Formgusses, der Verkittung und des Anstriches mittelst Flussspathes oder Kryoliths und Wasserglaslösung (D. R. P. Nr. 6083 vom 12. Sept. 1877) patentiren. Es ist dies eine Verbesserung des ursprünglich von Walz und Kreittmayr herrührenden Verfahrens, welches im wesentlichen darin besteht, dass Wasserglas und Fluor- oder Kieselfluorverbindungen zusammen oder nach einander auf den betreffenden Stellen aufgetragen werden. Der Patentinhaber mischt nun Flussspath- oder Kryolithpulver den zu behandelnden porösen Stoffen bei deren Verarbeitung von vornherein bei und behandelt die fertigen Gegenstände alsdann

1) E. Meyer, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 27 p. 218; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 32 p. 293; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1363; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 238; Industrie-Blätter 1879 Nr. 26 p. 230.

mit Wasserglaslösung, wodurch die Verkittung bis tief ins Innere hinein stattfindet. Das Verfahren sei für die mannigfachsten Zwecke anwendbar. —

A. Regel[1]) erhielt ein Patent auf ein Verfahren zur Anfertigung künstlicher Lithographiesteine (D. R. P. Nr. 3543). Wie allgemein bekannt, werden die zur Lithographie benutzten Steine fast ausschliesslich bei Solenhofen und Pappenheim (Bayern) aus den dortigen Plattenbrüchen gewonnen. Der ungemeine Bedarf an diesen Steinen hat aber die Brüche augenscheinlich erschöpft, gute auserlesene Steine von besonderer Härte gehören jetzt schon zur Seltenheit, da die guten Lagen ziemlich ausgebrochen und hauptsächlich nur noch die geringeren, weicheren Steine vorhanden sind. Diese Lithographiesteine bestehen aus kohlensauren Kalk enthaltendem Thonschiefer. Der Kalkgehalt macht die Steine für die Aetze (verdünnte Salzsäure) empfindlich, der Thonschiefer giebt ihnen die Eigenschaft, sowol das Fett der lithographischen Tinte oder Tusche, als auch das Fett der Druckerschwärze oder Farbe anzunehmen bezw. einzusaugen. Diese beiden Eigenschaften, verbunden mit der Härte, welche den Stein dicht und für die Aufsaugung einer grösseren Wassermenge unfähig macht, geben den Steinen ihre Brauchbarkeit für die Lithographie. Solche Platten können auf verschiedene Arten künstlich dargestellt werden, wenn nur festgehalten wird, dass sie eben solche Eigenschaften und Zusammensetzung wie die natürlichen Platten haben müssen, und dass dieselben durch den grösseren oder geringeren Gehalt von kohlensaurem Kalk und Thon und durch die Festigkeit bedingt sind. Der Patentinhaber setzte zunächst eine künstliche Masse, in der Hauptsache aus Portlandcement, Sand, Aetzkalk und Thon bestehend, zusammen. Diese Masse kann aber noch auf verschiedene Art abgeändert werden, sowol hinsichtlich der chemischen, als auch der mechanischen Verbindung. Der Portlandcement hat schon annähernd die zum Lithographiestein erforderlichen Bestandtheile, indem er sowol kohlensauren Kalk als auch Thonerde enthält, daher können schon ohne allen Zusatz Platten aus ihm dargestellt werden, welche lithographische Eigenschaften, *wenn auch noch nicht vollkommene und brauchbare* (wie der Patentträger selbst hervorhebt. d. Red.) besitzen. Das Verfahren zur Herstellung der Platten unterscheidet sich von dem zur Herstellung gewöhnlicher Cementplatten nicht wesentlich, ist sogar in der Hauptsache dasselbe, obschon einige Vortheile beim Einbringen der Masse in die Formen, sowie beim Stampfen oder Pressen zu beobachten sind. Es unterscheidet sich von jenen nur dadurch, dass die einzelnen Platten geebnet und geglättet werden, so dass sie, nur mit Wasser behandelt, eine spiegelglatte Oberfläche erhalten. Auch soll dieses Verfahren gestatten, die lithographische Masse auf gewöhnliche Platten zu übertragen und solche zu Lithographieplatten umzuwandeln. —

1) A. Regel, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 3 p. 20.

Adolf Keim[1]) (in Augsburg) erhielt ein Patent (D. R. P. Nr. 4315) auf ein Verfahren zur **Befestigung von Mineralfarben auf Wandputz zur Herstellung von Wandgemälden.** Das Wesentliche dieser neuen Methode besteht darin, dass durch entsprechende Zusätze zum Mörtel und zu den Farben und durch Anwendung einer Fixirungsflüssigkeit Silicate von Kalk, Magnesia und Thonerde erzeugt werden, die tief in den als Untergrund dienenden Wandputz eindringen und die Farben einschliessen und bedecken, so dass Untergrund, Farbe und durchsichtiger Ueberzug ein untrennbares Ganzes von grosser widerstandsfähiger Härte bilden. Die verwendeten Zusätze sind dieselben Stoffe, welchen der Cement seine Bindekraft verdankt, und möchte auch der chemische Vorgang bei Anwendung der Keim'schen Präparate ungefähr derselbe sein, wie er beim Erhärten des Cements eintritt. *α) Verfahren zur Herstellung des Putzmörtels.* Scharfer Mauersand, durch Sieben und Waschen gereinigt, wird mit Kalkmilch zu einem recht mageren Mörtel angerührt. Diesem Mörtel setzt man ca. $^1/_3$ des gebrauchten Sandquantums Bimstein zu und fügt zu dem Ganzen mit reinem Wasser angeriebenes Magnesiumhydroxyd. Der Zusatz von Magnesiahydrat ist dem Quantum nach von vornherein nicht genau zu bestimmen, sondern muss der Beschaffenheit des Kalkes etc. entsprechend für jeden Fall durch Versuche festgestellt werden. Mit dem so gewonnenen Mörtel fertigt man den Wandputz auf guter und gereinigter Mauer zur Aufnahme des Wandgemäldes an, und überstreicht ihn 3 Mal mit Doppelwasserglas. *β) Verfahren zur Bereitung der Farben.* Auf den so bereiteten Mauergrund wird das Gemälde mit Farbentönen hergestellt, die zusammengesetzt werden aus: Ocker, Terra Siena, Umbra, grüner Erde, Asphaltbraun, Zinnober, Zinkweiss, Kobaltgrün, Chromgrün, Ultramarin, Kobaltblau, Chromgelb, Neapelgelb, Cadmiumgelb, Chromroth, Elfenbeinschwarz (im Innern der Gebäude ist auch Krapplack verwendbar). Diese Farben werden unter Anwendung von destillirtem Wasser mit frischgefälltem Kieselerde-, Magnesia- und Thonerdehydrat versetzt. Da die Farben aus den Handlungen meist in sehr abweichenden Zusammensetzungen geliefert werden, ist auch hier das Verhältniss, in welchem die Hydrate zuzusetzen sind, und ob alle drei, oder nur eines oder zwei zu verwenden sind, nur durch Versuche zu bestimmen. Den mit den Hydraten präparirten Farben wird, um sie leichter behandelbar und brillanter zu machen, etwas Glycerin, dem etwas Aetzkali zugegossen wird, beigegeben. Diese Farben behandeln sich dann leicht und sicher, ähnlich wie die Oelfarben. *γ) Verfahren zur Herstellung des Fixirungsmittels.* Die dazu erforderliche Flüssigkeit wird bereitet aus 150 Grm. frischgefälltem Kieselerdehydrat, 200 Grm. Marmorpulver, 500 Grm. Kaliwasserglas. Dieses Gemenge wird in einen hermetisch verschliessbaren Topf gebracht und bis zwei

---

1) Adolf Keim, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 13 p. 102; Chem. Zeit. 1879 Nr. 3 p. 28; Dingl. Journ. 232 p. 192.

Fingerbreit unter dessen Rande mit Aetzammoniak übergossen. Der luftdicht verschlossene Topf wird im Wasserbade 6 Stunden lang bei heftigem Feuer gekocht. Nach langsamem Erkalten lässt man die Flüssigkeit 24 Stunden stehen, giesst sie sodann in hohe gutverschliessbare Glascylinder, in welchen sich die Flüssigkeit wasserhell abklärt und zum Gebrauche fertig ist. Das gut getrocknete Gemälde wird mit dieser Flüssigkeit 3—4 Mal in 6—8 Stunden Zwischenzeit befeuchtet. Fixirungsmittel und die Zusätze der Farben verbinden sich zu einer steinharten, im Wasser und selbst in schwachen Säuren unlöslichen Masse, die nicht nur den Witterungseinflüssen, sondern auch mechanischen Einwirkungen grossen Widerstand leistet. (Es liegt hier, wie der Fachmann ersieht, im Wesentlichen nichts anderes als eine Modifikation des von Kaulbach und Schlotthauer herrührenden Verfahrens der Stereochromie vor. D. Red.) —

Literatur über Glasfabrikation, Keramik, Cement- und Kalkfabrikation.

1) Bruno Kerl, Handbuch der gesammten Thonwaarenindustrie. Zweite, stark vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 214 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig 1879. C. A. Schwetschke und Sohn (M. Bruhn).

Die beiden Schlusslieferungen des im vorigen Jahresberichte 1878 p. 737 bereits besprochenen Werkes sind im Laufe des Jahres erschienen und das ausgezeichnete und allgemein geschätzte Buch liegt nun fertig vor. Die Vergleichung der neuen Auflage mit der im Jahre 1870 erschienenen ersten zeigt, dass der Verf. sorgfältigst bemüht war, alle wichtigeren Neuerungen und Fortschritte auf dem Gebiete der Keramik für die neue Auflage zu verwerthen, so dass das Buch den neuesten Standpunkt der keramischen Gewerbe repräsentirt und als das beste Handbuch der Thonwaarenindustrie auf das Wärmste zu empfehlen ist.

2) Jahrbuch über die Leistungen und Fortschritte der Thonwaaren-, Kalk- und Cement-Industrie und verwandter Gebiete für technische Chemiker und Fabrikanten, Bau- und Maschinen-Ingenieure, Industrielle und Landwirthe herausgegeben von H. Zwick. Mit 39 in den Text gedruckten Illustrationen. II. Jahrgang. Berlin 1879. Burmester und Stempell.

Der Herausgeber hat nach demselben Plane wie in dem ersten Bande seines Jahrbuches (Jahresbericht 1878 p. 737) über alle Vorkommnisse auf dem Gebiete der Keramik, Cement- und Kalkindustrie referirt und ausserdem die Brauchbarkeit des Jahrbuches dadurch erhöht, dass er ein neues Kapitel über die Entwickelung, wirthschaftlichen Verhältnisse, Produktionsgrösse etc. hinzugefügt, was den Ueberblick über den jeweiligen Stand der Industrie wesentlich erleichtert.

3) Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung. Begründet von A. Türrschmiedt. Redigirt von Friedr. Hoffmann. X. Jahrgang 1879. Verlag von W. G. Knapp in Halle a/S. Redaktion und Expedition: Kesselstrasse 7, Berlin.

4) Thonindustrie-Zeitung. Wochenschrift für die Interessen der Ziegel-, Terracotten-, Töpferwaaren-, Steingut-, Porcellan-, Cement- und Kalkindustrie. Herausgegeben von H. Seger und Jul. Aron. Jahrgang 3. Berlin 1879. Redaktion und Expedition: Berlin N. Fennstrasse Nr. 24.

5) Sprech-Saal. Organ der Porcellan-, Glas- und Thonwaaren-industrie. Officielle Zeitschrift für den Verband keramischer Gewerke in Deutschland, den Verband der Glasindustriellen Deutschlands etc. Herausgeber und Redakteur: Fr. Jac. Müller in Coburg, Mitredakteur: Prof. Alexander Schmidt. XII. Jahrgang. Coburg 1879.

6) Zeitschrift für die gesammte Thonwaarenindustrie und verwandte Gewerbe. IV. Jahrgang. Redigirt von H. Stegmann. Braunschweig 1879. Druck und Verlag von Joh. Heinr. Meyer in Braunschweig.

7) Oesterreichisch-Ungarischer Thonwaarentechniker. Redigirt von Heinrich Frauberger. Klagenfurt 1879.

(H. Stegmann's und H. Frauberger's Blätter erscheinen zu unserem Bedauern seit dem 1. Juli 1879 nicht mehr.)

8) Notizblatt des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement. Im Auftrage des Vereins und unter Mitwirkung von Vereinsmitgliedern redigirt von Rud. Biedermann. Fünfzehnter Jahrgang. Heft 1—4. Berlin 1879. Bureau des Vereins: Kesselstrasse Nr. 7.

9) Die Glashütte. Allgemeine Mittheilungen für die Glasindustrie, über alle Vorkommnisse auf merkantilem, technischem, socialem und historischem Gebiete. Redigirt von Julius Fahdt. IX. Jahrgang. Dresden 1879.

10) Die feuerfesten Thone, deren Vorkommen, Zusammensetzung, Untersuchung, Behandlung und Anwendung. Mit Berücksichtigung der feuerfesten Materialien überhaupt von Carl Bischof (in Wiesbaden). Mit 95 Holzschnitten und 4 lithographirten Tafeln. Leipzig 1879. Quandt und Händel.

Es ist das unbestreitbare Verdienst des Verf.'s, durch zahlreiche Thonuntersuchungen und gründliches Studium der Eigenschaften der Thone die Grundlage zu unserem heutigen Wissen über das Wesen der Feuerbeständigkeit derselben gelegt zu haben. Es war deshalb der Autor zur Abfassung dieser Arbeit ganz besonders berufen; meisterhaft ist es ihm gelungen, das in verschiedenen Zeitschriften zerstreute Material in systematischem Zusammenhange und kritisch gesichtet zu einem abgerundeten Ganzen zu gestalten. Vorzügliche Beachtung ist auch der keramischen Praxis zu Theil geworden, so dass die ausgezeichnete Arbeit nach allen Seiten hin die gründlichste Belehrung gewährt.

11) Die Steingut- und Porcellanfabrikation als höchste Stufen der keramischen Industrie. Nach den neuesten Erfahrungen in

diesen beiden Zweigen und in besonderer Berücksichtigung der praktischen Gesichtspunkte bearbeitet von B. P. Tenax (B. Prössel). Mit 41 in den Text gedruckten Abbildungen. Leipzig 1879. J. M. Gebhardt.

12) H. Stegmann, Die Kalk-, Gyps- und Cementfabrikation. Mit 41 Holzschnitten. Berlin 1879. Wiegandt, Hempel und Parey.

Der Herausgeber der (leider seit dem 1. Juli 1879) eingegangenen Zeitschrift für die gesammte Thonwaarenindustrie giebt hier auf etwa 10 Bogen Raum einen vollständigen Ueberblick über den gegenwärtigen Zustand der Fabrikation des Kalkes, des Gypses und des Cementes.

13) Vergleichende Untersuchungen einiger Ziegelmaterialien im rohen und gebrannten Zustande (aus dem Laboratorium der deutschen Töpfer- und Ziegler-Zeitung). Von W. Olschewsky, Hütten-Ingenieur. Freiberg 1879.

14) Hydraulischer Kalk und Portlandcement nach Rohmaterialien, physikalischen und chemischen Eigenschaften, Untersuchung, Fabrikation und Werthstellung, unter besonderer Rücksicht auf den gegenwärtigen Stand der Cement-Industrie, von H. Zwick. Wien, Pest, Leipzig 1879. A. Hartleben.

15) Die Thonwaaren-Industrie auf der Pariser Weltausstellung 1878. Frei nach einem Vortrage gehalten im Cölner Bezirksverein deutscher Ingenieure von Arnold Heintz in Mülheim a/Rh. (Separatabdruck aus der Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure.) Berlin 1880. Rudolf Gärtner.

V. Gruppe.

Technologie der Nahrungs- und Genussmittel.

Mehl, Stärke, Dextrin.

Labois[1]) wendet beim Aufbewahren des Getreides (gegen Kornwurm etc.), wie es früher schon geschehen, *Schwefelkohlenstoff* an, aber als Gemenge von 77—87 Proc. Schwefelkohlenstoff, 8—20 Proc. Alkohol und 3—5 Proc. Harz, da dadurch seine Verflüchtigung verlangsamt wird und die Entzündlichkeit der Dämpfe aufhört. — G. Lechartier[2]) berichtet über die Conservirung der Nahrungsmittel in Silos. Um die Veränderungen zu studiren, welche die Nahrungsmittel bei dieser Aufbewahrungsart erleiden, hat Verf. Mais in geschlossene Gefässe gebracht und zu verschiedenen Zeiten die mit eingeschlossene Luft untersucht. Es ergab sich, dass eine gewisse Zeit lang (mehrere Monate) aller Sauerstoff unter Bildung von Kohlensäure verzehrt wird. Nach dieser Zeit, welche nach der Art der Pflanzen und nach der Form, in welcher sie eingebracht werden, variirt, hört die Absorption des Sauerstoffs allmälig auf und die Conservirung ist weniger gesichert, als in der ersten Periode. —

Cailletet[3]) macht darauf aufmerksam, dass die Prüfung des Mehls mittelst Chloroform, deren sich später Himly[4]) und Jegel[5]) bedienten, zuerst von ihm angewendet worden sei. — J. Carter Bell[6]) bringt eine Arbeit über die Prüfung von Mehl (und Brot), mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommens von Alaun. — Ueber Mehlexplosionen[7]) liegt eine Anzahl von Mit-

1) Labois, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 6 p. 286.
2) G. Lechartier, Compt. rend. LXXXIX p. 364; Chem. Centralbl. 1879 p. 602.
3) Cailletet, Monit. scientif. 1879 Nr. 451 p. 797.
4) Jahresbericht 1876 p. 699 und 703.
5) Jahresbericht 1878 p. 749.
6) J. Carter Bell, The Analyst 1879 July Nr. 40 p. 126.
7) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 468; 1878 p. 748.

theilungen aus England vor, so von Smith[1]), Mc. Dougall[2]) und Peckham[3]). —

Schlieper[4]) erhielt ein Patent auf ein Verfahren zur Conservirung von Mehl durch mechanischen Druck (D. R. P. Nr. 6386). Das in Pulverform aufbewahrte Mehl unterliegt dem schnellen Verderben, indem es leicht feucht und dadurch dumpfig, auch durch Mäuse und anderes Ungeziefer zerfressen wird. Der Patentträger setzt das Mehl erst in dünnen Schichten der Einwirkung der atmosphärischen Luft aus, aus welcher dasselbe als hygroskopischer Körper eine geringe Menge Feuchtigkeit aufnimmt. Hierauf wird es in geeigneten Formen aus Metall oder andern passenden Stoffen einem mechanischen Drucke ausgesetzt, der je nach der Feinheit des Kornes oder der Art des Mehles bis 100 Atm. beträgt. Die Form der gepressten Stücke und ihre Grösse ist meistens scheiben- oder tafelförmig. Beim Verbrauch genügt der einfache Zusatz von Wasser, um die Conserven sofort in einen homogenen Brei aufzulösen. — Sellnick[5]) liess sich Neuerungen am Aleurometer (Klebermesser)[6]) patentiren (D. R. P. Nr. 7709). Dieser Aleurometer unterscheidet sich von anderen Construktionen, wie z. B. dem Boland'schen, dadurch, dass 1) statt nur eines Backcylinders deren mehrere, mindestens drei, angewendet sind, welche alle in einem gemeinschaftlichen Backraume zu gleicher Zeit benutzt werden können. 2) Das Thermometer ist in die Mitte zwischen die Backcylinder so gesetzt, dass die Entwicklung der Wärme in dem Backraum selbst gemessen und während des Backens beobachtet werden kann. 3) Die aus den Backcylindern hervorragenden Kolbenstifte sind mit Schälchen versehen, in welche je nach Bedarf Gewichte gelegt werden können, um den Kolben zu belasten. — Wilkins[7]) (in Baltimore) liess sich die Behandlung von Abfall bei der Trennung von animalischen und vegetabilischen Fasern zur Gewinnung von Dextrin, Glycose etc. patentiren (U. S. P. Nr. 202910 vom 23. April 1878). Man pflegte bisher die Lumpen unter Umrühren in Säure, meistens Chlorwasserstoffsäure, zu kochen, wodurch die vegetabilischen Bestandtheile zu einer feinen, meist dunkelgefärbten Masse zersetzt wurden, die als werthlos beiseite geworfen wurden. Der Erfinder behandelt die Lumpen mit Schwefelsäure, bis die vegetabilische Masse zersetzt ist, trennt letztere von den animalischen Fasern, neutralisirt sie mit Kreide und giesst die Flüssigkeit von dem Niederschlag von schwefelsaurem Kalk ab. Die Flüssigkeit besteht aus Dextrin, nur noch durch einige Farbstoffe, von den Lumpen herrührend,

---

1) Smith, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1017 p. 222; 1019 p. 249.
2) Mc. Dougall, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1018 p. 238.
3) Peckham, Chemic. News 1879 XL Nr. 1028 p. 59, 65.
4) Schlieper, Dingl. Journ. 234 p. 77; Chem. Zeit. 1879 Nr. 30 p. 415.
5) Sellnick, Chem. Zeit. 1879 Nr. 47 p. 701.
6) Jahresbericht 1868 p. 476.
7) Wilkins, Chem. Zeit. 1879 Nr. 32 p. 448.

verunreinigt, welche Farbstoffe man mittelst Knochenkohle und Blut oder mittelst Filtration durch ein Knochenkohle-Filter entfernt. Die klare Lösung wird nun verdampft und das Dextrin in verkäuflicher Form erhalten. —

E. Dieck und B. Tollens[1]) untersuchten die Kohlenhydrate der Topinamburknolle (von *Helianthus tuberosus*)[2]) besonders das Lävulin. In den von den Verff. untersuchten Topinamburknollen war wenig oder gar kein Inulin, dagegen waren grössere Mengen Lävulin und eines rechtsdrehenden Zuckers vorhanden. Lävulin besitzt die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, welche dem Gummi, der Stärke, dem Dextrin zugeschrieben wird. Es ist optisch inactiv, gleicht im Uebrigen sehr dem Gummi und Dextrin; es geht mit Hefe in geistige Gährung über. Lävulin giebt beim Kochen mit Schwefelsäure Lävulinsäure. Der aus Lävulin entstehende Zucker reducirt stark Fehling'sche Lösung und besitzt ein spec. Drehungsvermögen nach links, $(\alpha)_D$ bei 20° C. = 52° auf Lävulin und = 47° auf Zucker bezogen. Bei der Gährung mit Hefe liefert der Topinambursaft reichliche Mengen eines nach einiger Zeit ganz rein schmeckenden Spiritus, und sind weitere Versuche im Grossen in dieser Hinsicht sehr zu empfehlen. Vorheriges Erhitzen mit Schwefelsäure erhöht um etwas den Ertrag. In dem abgegohrenen Safte sind Mannit und Glycerin, ein Mal auch Bernsteinsäure nachgewiesen worden. — Lescoeur und Morell[3]) untersuchten verschiedene Inulinsorten und fanden die aus *Helianthus tuberosus* und *Inula helenium* erhaltenen identisch (siehe dagegen Dieck und Tollens). Für das Drehungsvermögen stellten sich dagegen verschiedene Werthe heraus, nämlich für

Inulin aus *Inula helenium* $\alpha_0 = -36{,}56^\circ$
" " *Helianthus tuberosus* $\alpha_0 = -36{,}57^\circ$
" " *Leontodon taraxacum* $\alpha_0 = -36{,}18^\circ$

O. Schmiedeberg[4]) fand in der Meerzwiebel (*Urginea Scilla*) ein neues Kohlehydrat, das Sinistrin, welches dem Achroodextrin insofern sehr ähnlich ist, als es stark nach links polarisirt und beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zum grösseren Theile in Lävulose übergeht. Es hat die Formel $C_6H_{10}O_5$, ist farblos, amorph und löst sich im Wasser in allen Verhältnissen. Es reducirt Kupferlösung nicht; sein spec. Drehungsvermögen ($\alpha_D = 41{,}4^\circ$). Speichel und Diastase sind ohne Wirkung auf das Sinistrin. —

1) E. Dieck und B. Tollens, Annal. der Chemie 198 p. 228; Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 13 p. 200; 14 p. 215; Chem. Centralbl. 1879 p. 691; Chemic. News 1879 XL Nr. 1038 p. 190.

2) Vergl. Nessler, Jahresbericht 1861 p. 475.

3) Lescoeur und Morell, Compt. rend. LXXXVI p. 216; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 372.

4) O. Schmiedeberg, Zeitschrift für physiol. Chemie 1879 p. 112; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 704.

E. Schulze und J. Barbieri[1]) wiesen die Gegenwart von Leucin und Tyrosin in Kartoffelknollen nach. — W. Kette[2]) (in Jassen) liess sich ein Verfahren patentiren (D. R. P. Nr. 7428), die Proteïnkörper aus verdünntem Fruchtsaft der Kartoffeln mit Hülfe von Wasserglaslösung und einer Säure (d. i. durch colloidale Kieselsäure) abzuscheiden. —

Zur Ermittelung der Stärkemenge in den Kartoffeln (zum Zweck der Spiritusbereitung) giebt es zahlreiche Apparate[3]), welche sämmtlich darauf hinausgehen, das spec. Gewicht der Kartoffeln zu bestimmen, um daraus nach Tabellen den Stärkegehalt abzuleiten. Als einfachster Apparat ist wol die noch vielfach verbreitete und allgemein bekannte Krocker'sche Senkwage anzusehen[4]). Das Princip derselben ist, eine Salzlösung herzustellen, deren spec. Gewicht den zu untersuchenden Kartoffeln gleich kommt, und alsdann ersteres mittelst der Senkwage festzustellen. So einfach diese Operation scheint, so unbequem und zeitraubend ist dieselbe doch in ihrer Anwendung, besonders wenn man, um ein annähernd richtiges Resultat zu erzielen, die Probe mit einer grösseren Anzahl Kartoffeln wiederholt. Aber gerade letzterer Punkt ist zur genauen Bestimmung des spec. Gewichtes unumgänglich nothwendig, aus welchem Grunde auch der Kartoffelstechprober, welcher nur über den Stärkegehalt einer Kartoffel Aufschluss giebt, für die Praxis durchaus zu verwerfen ist. Die neueren Apparate bestimmen meistens das spec. Gewicht aus einer Menge von 5 Kilo Kartoffeln, und sind augenblicklich die sogenannte Hurtzig'sche Federwage und die Reimann'sche Kartoffelwage die am weitest verbreiteten. Die kleinen Mängel und Unbequemlichkeiten derselben, als leichtes Defektwerden der Feder und Ungenauigkeiten des Zeigers an derselben, Nothwendigkeit eines Gewichtssatzes und das Handhaben verhältnissmässig kleiner verlierbarer Gewichtsstücke, gaben dem Fabrikanten L. Reimann Anlass, die Kartoffelwage „Biesdorf“ (D. R. P. Nr. 2086) zu construiren, durch welche allerdings ein Theil jener Uebelstände vermieden wird. Als Hauptvorzüge dieser Kartoffelwage gegenüber der Hurtzig'schen und der alten Reimann'schen Wage sind zu verzeichnen: 1) Bestimmung des Stärkegehalts ohne Gewichtssatz; 2) grössere Genauigkeit beim Ablesen durch eine weiter unten angeführte, sinnreiche Eintheilung der Skala; 3) Einstellbarkeit des Zeigers auf den Nullpunkt durch Bewegen einer kleinen Schraube; 4) Reparaturfähigkeit der eigentlichen Federwage; 5) Bequeme Lage der Drahtkörbe zum Ein- und Ausfüllen der Kartoffeln. Die Kartoffelwage Biesdorf (Fig. 59) besteht aus einem

1) E. Schulze und J. Barbieri, Landwirthschaftl. Versuchsstationen Bd. 34 p. 374; Chem. Centralbl. 1879 p. 774.

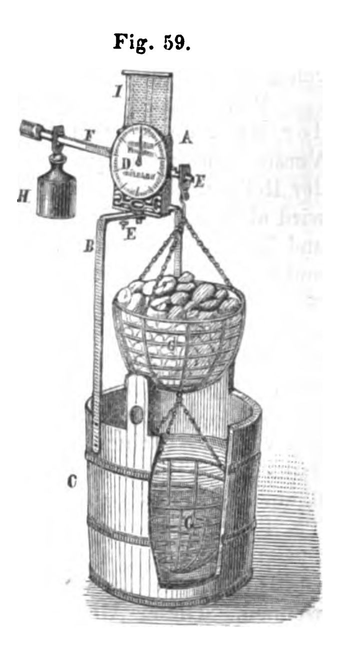
2) W. Kette, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2110.

3) Vergl. Jahresbericht 1858 p. 281; 1859 p. 328; 1860 p. 338 (ferner M. Maercker, Handbuch der Spiritusfabrikation, Berlin 1877 p. 89—104).

4) Zeitschrift für Spiritusindustrie 1879 Nr. 2 p. 17.

Bottich *C*, an welchem der eiserne Bügel *B* und an diesem die Federwage *A* befestigt ist. Letztere trägt eine Skala *D*; dieselbe zeigt eine Eintheilung von 0—1000 Grm., von 5 zu 5 Grm. ansteigend, und ermöglicht mit Leichtigkeit eine Ablesung bis auf 2,5 Grm. Genauigkeit. Ausserdem ist auf der Skala die Marke 5 Kilogrm. = 10 Pfd. angebracht, durch welche in Gemeinschaft mit dem Belastungsgewicht *H* die zur Untersuchung kommenden 10 Pfd. Kartoffeln abgewogen werden. Jenes Belastungsgewicht hat den Zweck, die Feder möglichst zu entlasten, und geschieht dieses dadurch, dass die Kartoffeln zuerst das Belastungsgewicht *H* heben müssen, ehe sie die Feder in Anspruch nehmen können. Das kleine feste Gewicht am linken Wagebalkenende dient dazu, den Körben im Ruhestand der Wage das Gleichgewicht zu halten. Das Messingschräubchen *E* an der unteren Fläche des Federwagekastens hat den Zweck, vermittelst Anziehen oder Nachlassen desselben den Zeiger beim Beginn der Wägung auf Null einzustellen; auf der hinteren Seite des Federkastens liegt in einem Blechfutteral die zur Umwandlung des spec. Gewichts in Procente Stärkegehalt nöthige Tabelle I, welche nach erfolgter Wägung herausgezogen wird. Die Körbe *G G* werden mit ihrer Schneide an dem Wagebalken aufgehängt; der Bottich wird mit destillirtem oder Regen-Wasser von 14 ° R. oder 17,5 ° C. soweit gefüllt, dass der untere Korb ganz vom Wasser bedeckt ist. Der Zeiger muss jetzt auf 0 stehen; ist dies nicht der Fall, so bewirkt man die Einstellung durch Drehung des Schräubchens *E*. Alsdann hängt man das Belastungsgewicht *H* auf die freie Schneide des Wagebalkens und füllt den oberen Korb so lange mit trockenen reinen Kartoffeln, bis der Zeiger 5 Kilogrm. angiebt; es sind so 5 Kilogrm. abgewogen. Jetzt entfernt man das Belastungsgewicht *H* und bringt die Kartoffeln ohne Verlust aus dem oberen Korb in den unteren und liest an dem Stand des Zeigers das verminderte Gewicht der Kartoffeln ab, welches, auf der zugehörigen — mit der zu Hurtzig oder Reimann's Kartoffelwage verwendeten identischen — Tabelle aufgesucht, das spec. Gewicht, resp. die Trockensubstanz und Stärkegehalt der Kartoffeln angiebt. Es ist gut, vor Beendigung der Wägung den unteren mit Kartoffeln gefüllten Korb einigemal in dem Wasser auf und ab zu bewegen und zu beobachten, ob der Zeiger dieselbe Stelle wie

Fig. 59.



vorher einnimmt. Durch das Auf- und Abbewegen werden etwa an den Kartoffeln hängende Luftblasen entfernt. (Die Wage wird complet zu dem Preise von Mk. 40 durch die Glasbläserei des Vereins der Spiritusfabrikanten, Berlin NW., *Dorotheenstrasse* 38/39 geliefert.) — M. Märcker[1]) referirte ausführlich über die Methode der Stärkemehlbestimmung in den Kartoffeln nach dem spec. Gewicht von Behrend, Märcker und Morgen (die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in den landwirthschaftlichen Versuchsstationen, herausgegeben von F. Nobbe). —

Beiträge zur Kenntniss der chemischen Veränderung der Stärke durch Diastase lieferte A. Herzfeld[2]). Beim Verzuckern durch Diastase wird Stärke allmälig in Dextrin verwandelt, der Reihe nach in Amylo-, Erythro- und Achroodextrin. Gleichzeitig wird aber das gebildete Achroodextrin zum Theil in ein weiteres Dextrin und Maltose verwandelt. Verf. hat dieses weitere Dextrin dargestellt und demselben wegen seiner Aehnlichkeit mit der Maltose den Namen Maltodextrin gegeben. Nach Allem ist dieser Körper identisch mit Bondonneau's γ-Dextrin[3]). Kartoffelstärke wurde verkleistert und auf 70° C. abgekühlt. Gleichzeitig wurde ein Auszug von Darrmalz dargestellt und mit diesem der Stärkekleister bei 70° C. so lange behandelt, bis durch Jod die rothbraune Erythrodextrinreaktion frei von violetter Färbung eintrat. Hierauf wurde zum Sieden erhitzt und dadurch die Diastase getödtet. Die filtrirte Flüssigkeit wurde dann zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft und mit Alkohol behandelt. Ein Theil der Substanz geht dabei in Lösung, ein anderer fällt als dicker Syrup aus. Das Ausgefallene ist, wie die Jodreaktion zeigt, das Erythrodextrin. Dasselbe wurde durch wiederholtes Fällen mit Alkohol gewonnen. Dieser Alkohol hinterliess nach dem Abdestilliren eine beträchtliche Menge eines Syrups von schwach süssem Geschmack, aus welchem zuletzt das Maltodextrin erhalten wurde. Dieser Körper charakterisirt sich als ein wenig gefärbtes und krystallisirbares Gummi. Von der Maltose sowol als dem Erythro- und Achroodextrin unterscheidet es sich äusserlich schon durch sein Verhalten gegen kaltes Wasser. Während die letzteren Substanzen von kaltem Wasser nur äusserst langsam gelöst werden, verflüssigt es diesen Körper mit derselben Schnelligkeit wie etwa essigsaures Ammoniak. In heissem Alkohol ist es nur sehr wenig leichter löslich als im kalten, schwerlöslich in einem Gemenge von Alkohol und Aether, ebenso in 80proc. und stärkerem Alkohol, welch letzterer Umstand zur Trennung von der Maltose

1) Zeitschrift für Spiritusindustrie 1879 II Nr. 24 p. 362.

2) A. Herzfeld, Inauguraldissertation zur Erlangung der Doktorwürde der philosoph. Fakultät der Universität Halle 1879; im Auszuge Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2120; Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 17 p. 449; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 10 p. 150; 11 p. 163.

3) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 717; 1877 p. 638.

benutzt wurde; unlöslich in Aether. Die Substanz besitzt einen schwach süssen Geschmack, doch ist es fraglich, ob derselbe ihr direkt zukommt oder ob er daher rührt, dass dieselbe mit ausserordentlicher Leichtigkeit vom Speichel verzuckert wird. Das Maltodextrin vergärt mit Hefe und reducirt die Fehling'sche Lösung. Es ist dem Verf. nicht gelungen, bei den verschiedenen Darstellungen ein Präparat zu erhalten, dessen Reduktionsfähigkeit einem geringeren Gehalt an Dextrose als 23,5 Proc. entsprochen hätte. Die spec. Drehkraft des Maltodextrins ist $\alpha = 171,6^0$, woraus sicher hervorgeht, dass eine Abnahme des Drehungsvermögens bei der Umwandlung der Stärke in Maltose stattfindet, denn für letztere ist $\alpha = 150^0$. Die spec. Ablenkung des Maltodextrins als eines Zwischenproduktes steht in der Mitte zwischen derjenigen der Stärke und des Zuckers. In Betreff der Constitution des Maltodextrins ergab die Elementaranalyse Zahlen, welche in der Mitte zwischen den Formeln $C_6H_{10}O_5$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$ liegen und der Formel $C_6H_{10}O_5$

$$\begin{array}{l} C_6H_{10}O_5 \\ | \\ C_6H_{10}O_5 \\ | \\ C_6H_{12}O_6 \end{array}$$

, etwa entsprechen würden.

Eine solche Formel, in welcher neben zwei Dextringruppen $C_6H_{10}O_5$ eine Zuckergruppe $C_6H_{12}O_6$ anzunehmen wäre, würde gut mit allen Eigenschaften des Maltodextrins harmoniren. Die Richtigkeit gerade dieser Formel konnte der Verf. nicht erweisen; nur das scheint sicher, dass bei der Bildung des Maltodextrins bereits eine Wasseraufnahme in die Stärke- resp. Dextringruppe stattgefunden hat. Bei dieser Arbeit war es dem Verf. auch darum zu thun, Klarheit darüber zu erlangen, ob Erythro- und Achroodextrin auf die Fehling'sche Lösung einwirken oder nicht. Es hat sich bei den einschlägigen Versuchen ergeben, dass eine direkte Einwirkung diese Flüssigkeit auf das Dextrin in der Art wie bei der Dextrose *nicht* stattfindet; dieser Einwirkung geht vielmehr eine Umwandlung der Substanz durch die anwesende Kalilauge voraus; die Umwandlung und die Kupferoxydulabscheidung geht ganz allmälig von statten; letztere erfolgt nicht plötzlich wie bei Dextrose, Maltose und Milchzucker, nachdem ein gewisser Temperaturgrad erreicht ist. Die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls ist proportional der Dauer des Kochens und der Concentration der Kalilauge. Dextrin verhält sich in dieser Beziehung wie Rohrzucker, nur dass es noch etwas leichter angegriffen wird. In Hinblick auf diese theoretische Betrachtung war es von Interesse, das Verhalten einer neutralen Lösung von freiem Kupferoxyd gegen die in Rede stehenden Kohlehydrate zu beobachten. Verf. fällte daher aus einer Lösung von Kupfervitriol das Kupfer als basisch kohlensaures Kupferoxyd und brachte den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag mit Hülfe von Seignettesalz in Lösung. Diese neutrale Flüssigkeit schied beim Kochen mit Maltose, Dextrose und Milchzuckerlösung Kupferoxydulhydrat ab;

durch Rohrzucker und Dextrinlösung wurde sie nicht im mindesten verändert, ein Beweis, dass die Reduktion von Kupfer aus Fehling'scher Lösung durch diese Substanzen nur eine Folge ihrer Zersetzung durch die Natronlauge war. Ebensowenig wie von einem Reduktionsvermögen des Rohrzuckers könne auch von einer reducirenden Wirkung des Dextrins die Rede sein[1]). — F. Musculus[2]) hat seine vor länger als 10 Jahren begonnenen Untersuchungen über Stärke fortgesetzt und bespricht nun die Modifikation der physikalischen Eigenschaften der Stärke. Die Substanz der Stärke kann im colloidalen und krystalloidalen Zustande auftreten. Als Colloid ist sie in Wasser löslich und durch diastasische Fermente und Mineralsäuren saccharificirbar, erleidet aber leicht gewisse Aenderungen, welche sie selbst in siedendem Wasser unlöslich und gegen Säuren und Fermente unveränderlich machen. Sie wird durch Jod blau, im unlöslichen Zustande roth oder gelb gefärbt. Wenn sie zuvor mit Fermenten oder verdünnten Säuren behandelt wird und dadurch ihre Jod bläuende Eigenschaft verloren hat, erlangt sie dieselbe wieder und wird wieder saccharificirbar, sobald man sie durch concentrirte Schwefelsäure oder kaustische Alkalien desaggregirt. Als Krystalloid lässt sie sich in Form von Krystallen, die in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind, erhalten; diese sind anfangs vereinzelt, ballen sich aber rasch zusammen und verlieren dabei ihre Löslichkeit in kaltem Wasser mehr und mehr. Die krystallisirbare Stärke erleidet also ähnliche Modifikationen wie die colloidale; sie bleibt aber immer in Wasser von 50—60° löslich sowie durch Fermente und Säuren saccharificirbar. Die isolirten Krystalle färben sich mit Jod nicht; in verdünnter Lösung wird sie durch Jod roth, in concentrirter violet oder blau gefärbt. Sie geht durch Pergamentpapier, obgleich schwierig. Hiernach kann also die Stärkesubstanz in zwei Zuständen existiren, welche ähnlich denen der Cellulose sind. Letztere findet sich in der Natur bald in Form zarter Gewebe, welche durch Jod blau gefärbt und durch Fermente angegriffen werden, bald als compakte harte Masse, welche sich auch durch die stärksten Reagentien kaum angreifen lässt, wie z. B. in den harten Kernen der Steinfrüchte. —

H. T. Brown und J. Heron[3]) lieferten Beiträge zur Kenntniss der Stärke und deren Umbildungen. Zu den Versuchen

1) In welcher Beziehung mag nun das Maltodextrin Herzfeld's zu der Dextrin-Maltose von Valentin (Jahresbericht 1877 p. 639) stehen? Die Redakt.

2) F. Musculus, Compt. rend. LXXXVIII p. 612; Chem. Centralbl. 1879 p. 325; Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 12 p. 364.

3) H. T. Brown und J. Heron, Chemic. News 1879 XXXIX p. 284; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1477; Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 315; Chem. Centralbl. 1879 p. 582; Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1879 Nr. 22 p. 549. (V. Griessmayer gab — Dingl. Journ. 1880 235 p. 62 — einen kritischen Bericht über die wichtige Arbeit von Brown und Heron).

diente gut gewaschene und gereinigte Kartoffelstärke als Untersuchungsmaterial, und wässeriger Malzauszug (erhalten durch Behandeln von 100 Grm. lichtfarbigem Malz mit 250 Grm. Wasser und nachheriges Filtriren) wurde als Umwandlungsagens benutzt. Die Verwendung dieses Extraktes ist dem der Malzdiastase entschieden vorzuziehen, aus dem Grunde, weil die letztere aus so mannigfachen Körpern, oder doch immerhin mannigfachen Modifikationen eines Körpers besteht. Die Stärke wurde in allen Fällen mit heissem Wasser zu einem gleichförmigen Kleister angerührt und auf die für das Experiment erwünschte Temperatur abkühlen gelassen. Nach Vollendung des Umwandlungsprocesses wurde das Volum der erhaltenen Flüssigkeit sorgfältig gemessen; die Menge der in derselben enthaltenen festen Bestandtheile bestimmt, ebenso die Drehkraft und die Grösse des Vermögens Kupfer zu reducirende derselben, und diese Werthe wurden, auf den gebrauchten Malzextrakt bezogen, verbessert. Die Correktionswerthe ergaben sich aus dem Vergleiche mit den Zahlen, die in einem in jeder Beziehung gleichbedingten Parallelversuche mit einem zweiten Muster Malzauszug erhalten wurden. Diese letztere Vorsicht wird durch die bedeutenden Aenderungen, welche die Zusammensetzung des Extraktes im Gange der Digerirung erleidet, unerlässlich gemacht. Die Gesammtmenge der fixen Bestandtheile wurde nothwendigerweise stets vom specifischen Gewicht abgeleitet, wobei die Zahl 3,86 als constanter Theiler gebraucht ward. Dieser Werth ist vollkommen richtig für Zuckerlösungen von gewissem specifischen Gewichte, nicht aber für die Kohlenhydrate der Stärke; da aber die Löslichkeitsdichten von keinem dieser Kohlenhydrate bisher bestimmt worden sind, so ward in der Berechnung des Drehvermögens und der Kupfer reducirenden Fähigkeit von jener Zahl Gebrauch gemacht, was ja zuletzt, wo alle Werthe auf Procente reducirt wurden, auf dasselbe hinauslief. Die zahlreichen Einzelversuche über die Umwandlungen der Stärke schlossen solche über den Einfluss wechselnder Temperatur ein und die Ergebnisse führten zur folgenden Schlussfolgerung: „Erhält man durch Einwirkung gleicher Mengen Malzauszug auf gleiche Mengen Stärke je nach der beim Versuche beobachteten Temperatur zwei verschiedene Umwandlungsergebnisse, so werden diese in allen Beziehungen einander gleich sein, vorausgesetzt, der angewandte Malzauszug war einige Minuten demselben Hitzegrade oder vielleicht einem noch höhern ausgesetzt, als jene der beiden Stärkekleister, deren Umwandlung bei der höhern der zwei Temperaturen stattgefunden hat. Wo es erforderlich war, dem Zersetzungsprocess in irgend einem Stadium plötzlich Einhalt zu thun, wurde Salicylsäure mit bestem Erfolge benutzt. Die spec. Drehvermögen sind in allen Fällen durch das Symbol $[\alpha]_{r.3,86}$ und die Kupferreduktionskraft durch $K_{3,86}$ dargestellt. Die von den Verff. erhaltenen und näher studirten Umwandlungsprodukte sind in der Ordnung ihrer Entstehung:

Ordnungszahl der Umwandlung	$[\alpha]_{r.3,86}$	$K_{3,86}$	Entstandenes Dextrin
Lösliche Stärke	216,0°	—	
1.	209,0°	6,4	Erythrodextrin α
2.	202,2°	12,7	„ β
3.	195,4°	18,9	Achroodextrin α
4.	188,7°	25,2	„ β
5.	182,1°	31,3	„ γ
6.	175,6°	37,3	„ δ
7.	169,0°	43,3	„ ε
8.	162,6°	49,3	„ ζ
9.	156,3°	55,1	„ η
Maltose	150,0°	61,0	— —

Die Existenz der Umwandlungskörper 2, 3, 4 und 8 halten die Verff. über jeden Zweifel sicher; die von 5 und 6 schliessen sie aus mehreren Andeutungen. In dieser Reihe folgen die Werthe für das Drehvermögen und die kupferreducirende Fähigkeit mit solcher Regelmässigkeit aufeinander, dass die Annahme, Stärke liefere ausschliesslich nur Dextrin und Maltose, grosse Unterstützung gewinnt. Werden die Abkömmlinge, deren vereinigte optische Wirksamkeit höher als 162,5° ist, mit wenig ungekochtem Malzauszug bei 50—60° behandelt, so fällt nicht allmälig, sondern ganz plötzlich, das Drehvermögen auf 162,5°. Diese Thatsache erklärt sich nur durch die Vermuthung, dass die verschiedenen Umwandlungskörper nicht identische, sondern polymere Substanzen sind. Die Körper mit höherem Drehvermögen sind von grösserer Complexität in ihrer Zusammensetzung, als die mit niedrigerem, und diese entstehen aus erstern durch eine theilweise mit der Ausscheidung von Maltose endigenden Entwässerung. Als die wahrscheinlichste Formel der löslichen Stärke nehmen die Verff. $10\,C_{12}H_{20}O_{10}$ an. Dextrose findet sich nicht unter den mittelst Malzauszug aus Stärke hergeleiteten Abkömmlingen; gleichviel, wie lange man auch mit dem Digeriren fortfährt, hört die Entwässerung mit der vollendeten Umwandlung der Stärke in Maltose auf. Die diastasische Wirksamkeit des Malzextraktes wird von den Verff. als eine den gerinnbaren Albuminoiden desselben zugehörende eigenthümliche Kraft angegeben und gründen sie ihre Ansicht grösstentheils auf die folgende Betrachtung. Jeder Stufe in der durch Wärme hervorgerufenen Gerinnung des Malzauszugs entspreche eine gewisse Modifikation des Umwandlungsvermögens, und werden umgekehrt Aenderungen in dieser letztern Beziehung immer von Coagulation der Eiweissstoffe begleitet. Die das diastasische Vermögen des Malzauszugs zerstörende Temperatur ist nahezu dieselbe, als die, bei welcher alle gerinnbaren Eiweisskörper sich ausscheiden. Malzextrakt, das durch eine unglasirte Thonplatte filtrirt worden war, ist ohne alle diastasische Wirkung, und erweist sich bei näherer Untersuchung frei von allen gerinnbaren Eiweisskörpern. — J. Riban[1]) machte die Beobachtung, dass Stärke durch kaltes Wasser in

1) J. Riban, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 1 p. 10; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1006 p. 104; Zeitschrift für das ges. Brauwesen 1879 Nr. 12 p. 366.

Glycose verwandelt wird. Er stellte aus 1 Theil Stärkepulver durch Kochen mit 100 Theilen Wasser, Uebersättigen mit Kochsalz und Filtriren nach Mohr's Angabe Kochsalz-Stärkelösung dar. Nach Jahresfrist wurde die Lösung immer weniger empfindlich gegen Jod und nach 3—4 Jahren reagirte dieselbe gar nicht mehr. Die Flüssigkeit blieb klar und neutral, auch konnte unter dem Mikroskop nicht die Spur irgend eines organisirten Fermentes nachgewiesen werden. Sie reducirte alkalische Kupferlösung und färbte sich beim Kochen mit Säuren gelb. Eine genauere Prüfung ergab, dass bei der Reduktion nur ein sehr geringer Theil von Dextrin mitwirkte. —

Gotthold Kühnemann[1]) (in Dresden) liess sich ein Verfahren, Gerstenextraktzucker, Phytoleukomin (lösliches Pflanzeneiweiss) und Phytodermatiose aus den Samen der Gramineen, besonders aus Gerste, herzustellen, patentiren (D. R. P. Nr. 4611 vom 15. März 1878). Die Gerste wird zerquetscht und mit Kalkwasser digerirt. Dann gelangt die gequollene Masse in den „Analysator", einen sinnreich construirten Apparat, in welchem sie unter Kalkwasser eine Zeit lang in starker Bewegung erhalten wird. Aus der abgelaufenen, schleimigen Flüssigkeit setzt sich Stärke ab. In die davon getrennte Flüssigkeit wird Kohlensäure kalt eingeleitet, wodurch sich ein brauner Eiweisskörper ausscheidet, dessen Menge beim nachherigen Aufkochen noch zunimmt. Nach längerem Eindampfen wird die Flüssigkeit mit Phosphorsäure oder saurem phosphorsaurem Kalk versetzt, wodurch eine braune Trübung von Sinistrin und anderen Stoffen entsteht, die für die Bierfabrikation nachtheilig sind. Diese Trübung wird durch einen Zusatz von Knochenkohle oder durch Neutralisiren der Phosphorsäure mittelst Calciumcarbonats beseitigt. Die Flüssigkeit, welche jetzt reines Phytoleukomin nebst einigen anderen Stoffen enthält, wird im Vacuum zum Extrakt eingedampft. Die Stärke wird, nachdem etwa vorhandene Calciumverbindungen durch Kohlensäure abgeschieden und durch Abschlämmen getrennt sind, durch Schwefelsäure oder Malz verzuckert. Die im Analysator zurückgebliebene Masse wird durch Behandeln mit Kohlensäure, um Calciumverbindungen zu entfernen, und Auswaschen gereinigt. Hierauf wird dieselbe verzuckert. Der darauf bleibende Rückstand wird heiss mit Soda und ein wenig Aetznatron behandelt, ausgewaschen, mit Chlor gebleicht, und bildet dann ein vortreffliches Material für die Papierfabrikation. Beim Einleiten von Kohlensäure wird eine Lösung von Calciumcarbonat gewonnen, aus der reine Kohlensäure und Calciumcarbonatpulver erhalten wird, welches zum Neutralisiren nach der Saccharifikation mittelst Schwefelsäure benutzt wird. In Bezug auf die zweckmässigen und für den Betrieb im grössten Maassstabe eingerichteten Apparate sei auf die Patentschrift verwiesen. In einem

1) Gotthold Kühnemann, Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 159; 9 p. 315; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 713 und 2025; Zeitschrift für Spiritusindustrie 1879 Nr. 21 p. 330.

Zusatzpatente (D. R. P. Nr. 7056 vom 22. Februar 1879) giebt der Patentinhaber noch Folgendes an: *α) Besondere Zubereitung der stickstoffhaltigen Substanzen und Extraktivstoffe.* Der in der Kalklösung durch Kohlensäure erzielte Niederschlag (*c* Phytoleukomin) wird abfiltrirt und noch feucht mit nasser Getreidestärke innig gemischt und dann noch so viel trockene Stärke zugesetzt, dass eine ziemlich feste Masse sich bildet, welche bei gelinder Wärme getrocknet wird und leicht zu Pulver zerdrückt werden kann. Die vom *c* Phytoleukomin abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Phosphorsäure oder auch Calciumsuperphosphat schwach sauer gemacht und dann erst zum Kochen erhitzt. Hierdurch entsteht eine feine, starke Trübung von *b* Phytoleukomin, vermischt mit Sinistrin und noch andere Bestandtheile der Getreidesamen enthaltend, welche sich leicht absetzt und abfiltriren lässt. Das *b* Phytoleukomin kann für sich oder auch gemischt mit Stärke bei gelinder Wärme getrocknet und als ein feines Pulver leicht erhalten werden. Die von *b* Phytoleukomin abfiltrirte saure Flüssigkeit enthält *a* Phytoleukomin, Extraktivstoffe und einige Salze der Getreidesamen. Die überschüssige Säure in der Flüssigkeit wird durch Kochen derselben mit Calciumcarbonat neutralisirt, die Flüssigkeit dann abfiltrirt und nachdem derselben die durch die Operationen entzogene kleine Menge Magnesiumverbindung wieder hinzugefügt ist, bis zu einer geeigneten Concentration eingedampft und dann kalt mit Getreidestärke gemischt, getrocknet, pulverisirt oder die Mischung auch feucht verwendet. Die Flüssigkeit kann auch vor dem Zusatz von Calciumcarbonat durch Knochenkohle entfärbt werden. *β) Zubereitung der Stärke und stärkemehlartigen Körper.* Die Stärke wird, wie bei der Gerstenextraktzuckerfabrikation ausführlicher beschrieben ist, aus den Hülsen ausgewaschen. An den Hülsen verbleibt noch eine fest anhängende plastische Masse; diese wird durch wiederholtes Kochen mit phosphorsäurehaltigem Wasser von den Hülsen getrennt und die kochende Flüssigkeit durch ein Tuch, Sieb oder mittelst des Patentanalysatorapparates von den gröberen Hülsen entfernt. In dieser Flüssigkeit ist ein lichtgraues, feines Pulver enthalten, welches aus der Flüssigkeit abgeschieden, mit Stärke vermischt und getrocknet in der Mehlfabrikation zu geringeren Qualitäten verwendet wird. Die von dem Pulver getrennte Flüssigkeit enthält noch gelöstes Amylodextrin und etwas freie Phosphorsäure, welche letztere durch Erhitzen mit Calciumcarbonat gefällt wird, wenn nicht beabsichtigt werden sollte, das Mehl mit Liebig-Horsford'schem Backpulver[1]) zu verarbeiten und für diesen Fall kann auch hier erst die fehlende Magnesiumverbindung zugesetzt werden. Das Filtrat von dem Calciumniederschlag ist wasserhell und wird kalt mit Stärke vermischt, entweder getrocknet oder feucht verwendet. Um ein Raffinademehl mit mehr oder weniger Stickstoffgehalt im Verhältniss zum Stärkemehl zu

1) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 470.

bereiten, wird den verschiedenen isolirten und schon mit Stärke theilweise vermischten Bestandtheilen der Getreidesamen noch mehr Getreidestärke hinzugesetzt. Bei Anwendung dieses Verfahrens lassen sich auch die isolirten, weniger weiss aussehenden organischen Bestandtheile der Getreidesamen durch Chlorgas oder andere bleichend wirkende Chlorlösungen entfärben, insbesondere ist die Wirkung des Chlors auf das in der Amylodextrinlösung in nicht unbedeutender Quantität sich abscheidende graue Pulver eine sehr vortheilhafte. Die Hülsen der Getreidesamen, welche vollständig getrennt worden sind, werden zu Dermatiose (Papiermasse) verarbeitet. Die Abfälle (Kleie), welche bei dem jetzt üblichen Mahlprocesse der Getreidesamen zurückbleiben, können, wenn dieselben nicht zu fein gemahlen sind, in gleicher Weise nach dem beschriebenen Verfahren behandelt werden, wobei aus den erhaltenen Hülsen Dermatiose bereitet wird, während die den Hülsen noch anhängenden sehr nahrhaften Bestandtheile vollständig gewonnen werden und zur Mehlfabrikation vortheilhafte Verwendung finden. —

Brotbereitung.

K. Birnbaum[1]) bringt werthvolle Mittheilungen über Kleberbrot. Den bei der Herstellung von Stärke aus Weizenmehl abfallenden Kleber hat man vielfach benutzt zur Herstellung eines brotartigen Präparates, welches den Diabetikern empfohlen wird, um ihnen eine Abwechslung in ihrer von Kohlehydraten freien Nahrung zu bieten. Vor einigen Jahren hat Boussingault[2]) solche Kleberbrotsorten aus Paris untersucht und durch den Bericht über die Resultate seiner Arbeit diese Speise für Diabeteskranke einigermaassen in Misskredit gebracht. Er kam zu dem Ausspruche, dass diese Kranken durch Genuss von Kartoffeln weniger Kohlehydrate in ihren Körpern einführen, als wenn sie eine gleiche Gewichtsmenge von solchem Kleberbrot essen würden. Dieses Urtheil ist nach der Meinung des Verf.'s nicht gerechtfertigt, da Boussingault nur zwei solche Backwaaren analysirt hat und seine Ansicht auf die Zusammensetzung dieser Fabrikate gründet. Dabei hat er aber, wie unten gezeigt werden soll, geringes Kleberbrot unter Händen gehabt. Ein solches Präparat, welches der Verf. aus der Fabrik von P. Ossian Henry (77bis Avenue de Breteuil) bekam, zeigte eine weit rationellere Zusammensetzung, als sie Boussingault an den von ihm untersuchten Kleberbrotsorten beobachtete. Eine Reihe von solchem Gebäck, welche Verf. von der Stärkefabrik von Bassermann, Herrschel und Dieffenbacher in Mannheim erhielt, war in Bezug auf ihre Zusammensetzung den Pariser Fabrikaten weit überlegen. Die Bereitung des Kleber-

1) K. Birnbaum, Dingl. Journ. 233 p. 322.
2) Annal. de chim. et de phys. 1875 V p. 114.

brotes in Paris ist etwas verschieden von der in Mannheim. In Paris arbeitet man zunächst auf ein sehr stickstoffreiches Klebermehl. Der ausgewaschene lufttrockne Kleber ist zu zähe, als dass man ihn in ein feines Mehl verwandeln könnte. Der frische feuchte Kleber wird dort daher mit etwa 5 Proc. Mehl versetzt. Das so erhaltene Gemisch lässt sich körnen und die getrockneten Körner kann man leicht vermahlen. Man erhält so ein gelblich gefärbtes, feinem Griese ähnliches Mehl, das man in Paris wie gewöhnliches Mehl mit Wasser und Hefe auf Brot verbäckt. Das Brot bleibt so lange im Ofen, bis es vollständig ausgetrocknet ist. Es bildet dann ein äusserst trockenes und leicht zerbrechliches Gebäck, welches seinem Aeussern nach dem Brot sehr ähnlich ist, im Innern aber an Stelle der feinlöcherigen Krume eines guten Brotes eine von grossen Blasen durchsetzte, aus halb durchscheinenden Häuten gebildete Masse enthält. Das Innere eines solchen Kleberbrotes zeigt gleichsam das Skelett eines gewöhnlichen Brotes; in letzterem sind die oben erwähnten, dem Kleberbrot eigenthümlichen grossen Blasenräume durch die gewöhnlich von dem aufgequollenen Stärkemehl gebildete weiche Krume ausgefüllt. In Mannheim verarbeitet man den Kleber zunächst für sich, ohne Mehlzusatz. Man lässt den Kleber, nachdem er so lange ausgewaschen ist, bis das mit ihm in die Maschine gegebene Wasser nicht mehr getrübt wird, vierundzwanzig Stunden unter Wasser liegen. Die während dieser Zeit beginnende Säuerung nimmt dem Kleber die grosse Zähigkeit, so dass er nun zertheilt und mit Sauerteig gemischt werden kann. Sobald der Sauerteig lockernd auf die Masse gewirkt hat, werden die Brote gebacken, oder vielmehr im Backofen scharf getrocknet: man erhält ein Gebäck von derselben äusseren Beschaffenheit wie in Paris. Natürlich wird der Sauerteig hier mit Kleber fortgeführt, Mehl bringt man in das reine Kleberbrot nicht hinein. Aus 100 Kilogrm. Weizenmehl gewinnt man in Mannheim 12—13 Kilogrm. Kleberbrot, welches zum Preise von 10 Mark für 1 Kilogrm. (etwa 64 Brote) verkauft wird. Nur im Sommer wird diese Fabrikation getrieben; trocken aufbewahrt hält sich übrigens das Präparat Jahre lang. Da das reine Kleberbrot einen etwas faden Geschmack besitzt, so stellt die Mannheimer Fabrik eine Reihe von Brotsorten her. Die genannte Firma stellt Brot her aus Kleber mit Zusatz von 10 Proc. Mehl oder 10 Proc. Weizenkleie und von einem Gemische von Kleber mit gehörig vorbereiteten Mandeln oder mit Inulin. Die Mandeln werden fein zerkleinert und dann mit geeigneten Lösungsmitteln von dem Zuckergehalte sowie von den zuckerbildenden Substanzen befreit. Das Inulin, welches in der Fabrik von Witte in Rostock aus Cichorie gewonnen und der Mannheimer Firma zu dem Preise von 9—10 Mark für 1 Kilogrm. geliefert wird, benutzt man auf Grund der Beobachtungen von Dragendorff, dass dieses Kohlehydrat in diabeteskranken Organismen nicht in Zucker verwandelt wird. In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate der Analysen von Boussingault und

Bestandtheile	Kleberbrot aus Paris			Kleberbrot aus Mannheim				
	Biscuit de gluten rond (Boussingault)	Biscuit de gluten fendu (Boussingault)	Kleberbrot von P. Ossian Henry	Kleberbrot	Kleberbrot mit 10 Proc. Mehl	Kleberbrot mit 10 Proc. Kleie	Kleber-Mandel-Brot	Kleber-Inulin-Brot
Proteïnsubstanzen	44,9	22,9	57,62	76,37	74,50	73,44	57,31	58,31
Kohlehydrate . .	40,2	61,9	29,71	10,53	12,70	12,81	12,67	27,24
Fette	3,6	3,1	1,61	2,00	1,80	2,92	19,06	2,55
Asche	2,2	1,4	1,46	2,63	2,60	2,10	3,76	3,15
Wasser	9,1	10,7	9,60	8,47	8,40	8,73	7,20	8,75
	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Stickstoffgehalt .	7,18	3,67	9,22	12,22	11,92	11,75	9,17	9,33

von dem Verf. zusammengestellt. Aus diesen Zahlen folgt evident, dass Boussingault sehr geringe Kleberbrotsorten untersuchte, dass in Paris bessere derartige Präparate hergestellt werden, als er sie unter Händen hatte, dass aber die Mannheimer Firma in ihrem Fabrikate dem französischen weit überlegen ist. Es ist nicht ohne Interesse, den Ausspruch von Boussingault, dass Kartoffeln eine geeignetere Nahrung für Diabeteskranke seien als dieses Kleberbrot, in Bezug auf die von dem Verf. untersuchten derartigen Fabrikate zu prüfen. Boussingault setzte die Menge von „*Biscuit de gluten rond*", die man geniessen müsste, um dem Körper 40,2 Th. Kohlehydrate zuzuführen, gleich 100 und berechnete, wie viel von anderen Nahrungsmitteln gegessen werden müsste, um durch dieselben jene 40,2 Th. Kohlehydrate dem Organismus zuzuführen. Neben die in der ersten Rubrik der folgenden Tabelle stehenden Zahlen, welche Boussingault in dieser Weise berechnete, stellt Verf. in die zweite Rubrik diejenigen, welche die von ihm untersuchten Kleberbrotsorten bei der angedeuteten Berechnung liefern:

Biscuit de gluten rond . . .	100,0	Kleberbrot von P. Ossian Henry	138,3
Pariser Bäckerbrot	72,7	Kleberbrot von Mannheim . .	381,8
Biscuit de gluten fendu . . .	64,9	Kleberbrot mit 10 Proc. Mehl .	315,7
Bohnen	82,4	Kleberbrot mit 10 Proc. Kleie .	313,7
Kartoffeln	173,3	Kleber-Mandel-Brot	317,3
		Kleber-Inulin-Brot	147,6

Es ergiebt sich daraus, dass Boussingault allen Grund hatte, die Kartoffel für eine zweckmässigere Speise für Diabetiker zu erklären, als das Kleberbrot von Paris, besonders wenn man bedenkt, dass diese Zukost zur Fleischnahrung nicht ihres Nährwerthes wegen genossen werden, sondern nur eine Abwechselung in der Speise bieten soll, so dass hier nicht die nahrhafteste Substanz den Vorzug verdient, sondern diejenige, welche in einer bestimmten Gewichtsmenge die kleinste

Menge von Kohlehydraten enthält. In dieser Beziehung steht den Kartoffeln schon sehr nahe das Kleberbrot von P. Ossian Henry. Abgesehen von dem Inulinbrot, welches ja ein für den Kranken unschädliches Kohlehydrat in den Körper liefert, zeigen die Zahlen für die übrigen Fabrikate von Bassermann, Herrschel und Dieffenbacher in Mannheim, dass die von dieser Firma in den Handel gebrachten Kleberbrotsorten den Vorwurf nicht verdienen, den Boussingault derartigen Präparaten macht. —

Henry A. Mott[1]) analysirte mehrere Sorten amerikanisches Backpulver und fand darin namhafte Mengen von Alaun. Die Resultate der zum Theil von Robert W. Schedler ausgeführten Analysen sind folgende:

Nr. 1.	Gebrannter Alaun	26,45
	Natriumbicarbonat	24,17
	Ammonsesquicarbonat	2,31
	Stärkemehl	47,07
		100,00

		(α)	(β)
Nr. 2.	Gebrannter Alaun	19,16	20,03
	Natriumbicarbonat	23,36	22,80
	Stärkemehl	57,48	57,17
		100,00	100,00
Nr. 3.	Gebrannter Alaun	29,60	30,06
	Natriumbicarbonat	31,13	31,82
	Stärkemehl	39,27	38,12
		100,00	100,00

Nr. 4.	Gebrannter Alaun	22,53
	Natriumbicarbonat	21,79
	Stärkemehl	56,68
		100,00

Cremor tartari, welcher in vielen Backpulversorten im Gemisch mit Natriumcarbonat den Hauptbestandtheil bildet, fand sich darin nicht[2]). —

Den Nachweis des Alauns im Brot[3]) besprachen A. Dupré[4]), Penney[5]), Stoddart[6]), J. W. Thomas[7]), Welborn[8]), Patrick[9]).

---

1) Henry A. Mott, The Analyst 1879 August Nr. 41 p. 145.

2) Die in Deutschland zur Verwendung kommenden Backpulver sind oft mit Cremor tartari dargestellt, der bis zur Hälfte seines Gewichts mit Kaliumsulfat verfälscht ist. Die Red.

3) Jahresbericht 1878 p. 750.

4) A. Dupré, Analyst 1879 January p. 1.

5) Penney, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1004 p. 80.

6) Stoddart, Analyst 1879 January Nr. 34 p. 7.

7) J. W. Thomas, Analyst 1879 January Nr. 35 p. 32.

8) Welborn, Pharm. Journ. and Transact. 1878 p. 62; Chem. Centralbl. 1879 p. 560.

9) Patrick, Analyst 1879 Nov. Nr. 44 p. 207.

Literatur.

1) N. Melnikoff (in Odessa), Fabrikation von Roggenbiscuits für die Armee 1878.

Das der Redaktion des Jahresberichtes vom Verf. am 14. Februar 1879 übersendete Buch ist in russischer Sprache geschrieben. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes, der darin abgehandelt wird und der ausführlichen Beschreibung einiger, wie es scheint, höchst zweckmässiger Backöfen wäre eine Bearbeitung des Werkes in deutscher oder französischer Sprache angezeigt.

Zucker.

a) *Gewerbstatistisches und Handelspolitisches über Rübenzuckerfabrikation* [1]).

Nach der *amtlichen Statistik des Deutschen Reiches* stellt sich die Produktion und Besteuerung des Rübenzuckers im deutschen Zollgebiete vom 1. September 1877 bis zum 31. August 1878 wie folgt [2]): Im Allgemeinen liess sich die Campagne 1877/78 als eine äusserst günstige bezeichnen. Die Rübenernte des Herbstes 1877 lieferte fast durchweg nicht blos quantitativ befriedigende, zum Theil aussergewöhnlich hohe Erträge, sondern auch eine zuckerreiche Rübe, welche dem Zuckergewinnungsprocess keinerlei Schwierigkeiten bot. Der Betrieb war daher überall ein lebhafter und in seinen Ergebnissen befriedigender und brachte, da die Höhe der Steuer sich nach der Menge des verarbeiteten Rohmaterials richtet, auch der Reichskasse reichliche Bruttoerträge ein. Für die Unternehmer war das Geschäft im Allgemeinen nicht in gleichem Maasse lohnend, weil das grosse Angebot von Waare, welchem die Consumtion im Inlande bei Weitem nicht folgen konnte, während des grössten Theils des Campagnejahres auf die Preise drückte. Uebrigens entwickelte sich ein ungemein lebhaftes Exportgeschäft, welches ein weiteres Sinken der Preise der Ganz- und Halbfabrikate verhinderte und gegen das Ende der Periode sogar wieder ein merkliches Anziehen derselben bewirkte, so dass gegenüber den ausnahmsweise niedrigen Herstellungskosten der Waare auch für die Unternehmer im Allgemeinen immer noch ein befriedigender Gewinn übrig blieb. Im Einzelnen wird über diese Verhältnisse Folgendes bemerkt:

1) *Die Produktion des inländischen Rübenzuckers.* Im Allgemeinen lassen sich die Ernteergebnisse des Herbstes 1877 in allen rübenbauenden Gegenden Deutschlands als sehr befriedigende bezeichnen. Es wurden auf den von den Fabrikanten selbstgebauten Aeckern im Durchschnitt des ganzen Zollgebiets 548,3 Ctr. vom Hektar gewonnen,

1) Vergl. Jahresbericht 1877 p. 647; 1878 p. 763.

2) Siehe Zeitschrift des Ver. für die Rübenzucker-Industrie des Deutsch. Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Mai p. 407; Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 15 p. 237; 16 p. 253 (im Auszuge Dingl. Journ. 233 p. 406).

ein Ertrag, welcher nur im Jahre 1875 übertroffen, in den übrigen Jahrgängen seit 1871 nicht erreicht worden ist. In den hauptsächlichsten rübenbauenden Gegenden Deutschlands stellte sich der durchschnittliche Rübenertrag pro Hektar in den letzten 7 Jahren folgendermaassen:

		1871 Ctr.	1872 Ctr.	1873 Ctr.	1874 Ctr.	1875 Ctr.	1876 Ctr.	1877 Ctr.
Mitteldeutsches Produktionsgebiet	Provinz Sachsen	427,8	510,9	556,8	379,4	589,6	525,0	567,6
	Herzogth. Anhalt	418,7	495,5	553,4	332,2	512,3	528,6	569,6
	„ Braunschweig	416,5	568,4	589,1	552,1	715,2	520,1	554,7
	Provinz Hannover	368,3	590,8	627,2	539,6	633,4	474,1	485,2
	Thüringen	373,3	393,5	490,8	352,6	442,9	397,0	468,1
Odergebiet	Provinz Schlesien	282,7	480,2	363,3	400,5	547,2	418,0	498,3
	„ Brandenburg	339,5	452,5	602,0	510,3	671,2	488,6	626,2
	„ Pommern	247,1	456,1	466,2	411,6	470,9	360,1	503,2
Rheinlande		414,4	420,9	488,1	513,0	567,3	519,5	535,8
Württemberg und Baden		448,5	483,7	421,3	538,5	520,4	415,4	490,8
Im Durchschnitt des ganzen Zollgebiets		408,3	508,8	544,8	411,9	586,5	504,0	548,3

Das Verhältniss des Selbstbaues zum Zukauf der Rüben von Landwirthen, welche nicht selbst bei der Zuckerfabrikation betheiligt sind, hat sich dem Vorjahre gegenüber fast nicht verändert; die Vergleichung einer längeren Zahlenreihe lässt jedoch die Tendenz der Fabrikanten erkennen, einen möglichst grossen Theil ihres Rübenbedarfes auf selbstgebauten Aeckern zu gewinnen. Die nachfolgende Tabelle zeigt, wie sich das Verhältniss der selbstgebauten zu den zugekauften Rüben in Procenten des Gesammtquantums im Laufe der 5 letzten Campagnejahre in den einzelnen grösseren Rübenbaubezirken und im Durchschnitt des ganzen Zollgebiets gestaltet hat.

	Unter je 100 Ctr. verarbeiteter Rüben waren									
	selbstgebaute					*zugekaufte*				
nämlich in:	1873/74	1874/75	1875/76	1876/77	1877/78	1873/74	1874/75	1875/76	1876/77	1877/78
Provinz Sachsen	78	83	82	82	81	22	17	18	18	19
„ Hannover	79	82	76	80	85	21	18	24	20	15
„ Brandenburg	61	61	63	66	64	39	39	37	34	36
Herzogth. Braunschweig	81	85	88	87	88	19	15	12	13	12
„ Anhalt	77	93	79	80	79	23	17	21	20	21
Thüringen	77	80	75	79	81	23	20	25	21	19
Dagegen:										
Provinz Pommern	32	31	29	29	33	68	69	71	71	67
„ Schlesien	25	26	25	25	26	75	74	75	75	74
„ Rheinland	36	40	25	24	25	64	60	75	76	75
Süddeutschland	35	33	34	38	44	65	67	66	62	56
Im Durchschnitt des ganzen Zollgebiets	68,6	69,2	68,2	70,1	70,2	31,4	38,8	31,8	29,9	29,8

Der Preis der Kaufrüben schwankte nach den vorliegenden Angaben zwischen 0,80—1,30 Mark pro Ctr. Als Durchschnittspreis kann, wie in der Vorcampagne, 1 Mark angenommen werden. Das im Campagnejahr 1877/78 zur Versteuerung gelangte Rübenquantum belief sich im ganzen Zollgebiete auf

	81,819,360 Ctr.		
gegen	71,000,731 „	im Campagnejahr	1876/77,
	83,225,683 „	„ „	1875/76,
	55,134,902 „	„ „	1874/75,
	70,575,275 „	„ „	1873/74,
	63,631,015 „	„ „	1872/73,
	45,018,363 „	„ „	1871/72.

Die im Statistikjahre verarbeitete Rübenmenge war somit um 10,818,629 Ctr. oder um 15,2 Proc. höher, als in der Vorcampagne, und übertraf das im Durchschnitt der 6 vorhergehenden Campagnen verarbeitete Quantum um reichlich 17 Millionen Ctr. oder 26 Proc. Nicht minder günstig waren die Ergebnisse der Campagne 1877/78 hinsichtlich der Zuckerausbeute. Die Gesammtmenge der im Campagnejahre 1877/78 gewonnenen Rohzucker aller Produkte wurde in keinem der vorhergehenden Jahre seit dem Emporkommen der Zuckerindustrie in Deutschland erreicht, und auch hinsichtlich der aus demselben Quantum Rüben durchschnittlich erzielten Zuckerausbeute wurden die Ergebnisse des Campagnejahres 1877/78 nur von denjenigen der Campagne 1874/75 um ein Geringes übertroffen.

Die nachfolgende Tabelle α (Seite 698) giebt für die 7 letztverflossenen Campagnen die zur Herstellung eines Centners Rohzucker in den einzelnen Verwaltungsbezirken des Deutschen Zollgebiets durchschnittlich verwendeten Rübenmengen an, während in der nachfolgenden Tabelle β (Seite 699) die hauptsächlichsten Betriebsergebnisse der Rohzuckerfabriken für den ganzen seit Einführung der gemeinsamen Zuckerbesteuerung verflossenen 38jährigen Zeitraum zusammengestellt sind. Bei Vergleichung der in den Spalten 7—9 der Tabelle β enthaltenen Zahlenreihen darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Zuckerfabrikation im Laufe der Jahre, und insbesondere in neuerer Zeit in technischer Beziehung sich ausserordentlich vervollkommnet hat. In dieser Hinsicht kommt vor Allem das auch in der letzten Campagne wieder in einer grösseren Anzahl von Rohzuckerfabriken neu eingeführte Diffusionsverfahren zur Extrahirung des Rübensaftes in Betracht, welches im Vergleich mit den übrigen Methoden der Saftgewinnung nicht nur wegen der Ersparung der Presstücher, Oel, Maschinen, Arbeitskräfte und Brennmaterial erheblich geringere Betriebskosten verursacht, sondern noch den weiteren Vortheil bietet, dass in derselben Zeit ein grösseres Rübenquantum verarbeitet werden kann, und dadurch die Aufarbeitung des gesammten Rübenvorraths auch in ertragsreichen Jahren in der Regel noch vor der Zeit möglich wird, in welcher die eingemieteten Rüben beginnen, durch eintretende Fäulniss oder Keimung an Zuckergehalt zu verlieren. Hierzu kommt

Tabelle *α*.

Verwaltungsbezirke	Zur Herstellung von 1 Ctr. Rohzucker aller Produkte sind an Rüben durchschnittlich verwendet worden in der Campagne						
	1871/72	1872/73	1873/74	1874/75	1875/76	1876/77	1878/78
	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.
Westpreussen . .	11,49	11,63	12,63	11,31	10,99	12,24	11,66
Brandenburg . .	11,64	12,00	12,41	10,87	12,91	12,19	11,34
Pommern . . .	11,77	12,02	12,39	11,31	12,63	11,07	11,85
Posen	—	—	—	—	11,90	11,91	9,85
Schlesien . . .	11,62	12,51	12,61	10,86	11,69	11,68	11,37
Sachsen	12,24	12,05	11,89	10,81	11,54	12,23	10,67
Schwarzburg. Unterherrschaft	12,55	11,42	12,67	11,68	11,85	13,09	9,81
Schleswig-Holstein	13,38	13,43	12,46	12,04	11,02	11,71	10,15
Hannover . . .	12,44	12,18	12,06	10,00	11,23	12,91	10,83
Westfalen . . .	16,71	14,00	14,22	12,28	13,10	17,08	11,65
Hessen-Nassau . .	9,43	9,24	9,28	10,12	12,77	13,02	10,53
Rheinprovinz . .	12,26	11,32	11,83	10,86	12,07	12,59	10,73
Bayern	12,73	13,01	12,27	11,69	12,13	12,23	10,47
Württemberg . .	11,70	12,39	12,60	11,06	12,41	13,62	11,68
Baden	11,57	12,07	12,98	11,10	12,62	14,55	12,32
Mecklenburg . .	—	12,50	12,50	12,16	12,43	10,74	10,68
Thüringen . . .	12,17	11,50	11,98	10,29	11,49	12,49	9,72
Braunschweig . .	11,79	11,93	12,12	10,49	11,45	12,66	10,35
Anhalt	12,10	12,27	12,60	10,71	11,41	12,17	11,22
Luxemburg . . .	15,51	13,96	12,58	11,52	11,12	13,83	9,96
Ueberhaupt im ganzen Zollgebiet .	12,07	12,11	12,12	10,75	11,62	12,27	10,82

noch, dass die Saftgewinnung bei der Diffusion eine ergiebigere ist, und die Säfte in den nachfolgenden Stadien der Fabrikation sich leichter klären und kochen lassen, als bei den anderen Extraktionsmethoden. Gegenüber diesen erheblichen Vorzügen ist der mit der Diffussion verbundene Nachtheil, dass die zurückbleibenden ausgelaugten Rübenschnitzel einen geringeren Futterwerth haben, als die beim Pressverfahren gewonnenen Rückstände, nicht sehr hoch anzuschlagen. Die sehr rasch sich vollziehende Umwandlung der nach anderem System eingerichteten Fabriken ist daher ungeachtet der erheblichen Kosten, welche die Einrichtung der Diffusion verursacht, wol erklärlich.

Unter den in der Campagne 1877/78 im Betrieb gewesenen 329 Rohzuckerfabriken haben 224 mit Diffuseuren gearbeitet, und 105 den Saft durch Pressen, Ausschleudern oder Maceration gewonnen, während in der Vorcampagne von 328 Fabriken erst 197 auf Diffusion eingerichtet waren und noch 131 den Saft auf andere Weise gewannen. Nach den vorliegenden Nachrichten ist auch in der Campagne 1878/79 wiederum eine nicht unerhebliche Zahl bestehender Rohzuckerfabriken

Tabelle β.

Campagnejahr	Zahl der im Betrieb gewesenen Zuckerfabriken	verarbeiteten grünen Rüben: a. überhaupt Ctr.	verarbeiteten grünen Rüben: b. durchschnittlich in jeder einzelnen Fabrik Ctr.	gewonnenen Rohzuckers: a. im Ganzen Ctr.	gewonnenen Rohzuckers: b. durchschnittlich in jeder einzelnen Fabrik Ctr.	Durchschnittlicher Rübenverbrauch zu 1 Ctr. Rohzucker Ctr.	Aus 100 Pfd. Rüben wurden gewonnen: a. Rohzucker aller Produkte Pfd.	Aus 100 Pfd. Rüben wurden gewonnen: b. Melasse Pfd.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1840—41	145	4,829,734	33,300	284,102	1,959	17	5,88	3,70
1841—42	135	5,131,516	38,000	314,817	2,332	16,3	6,13	3,50
1842—43	98	2,475,745	25,260	145,734	1,579	16	6,25	3,30
1843—44	105	4,349,667	41,420	286,162	2,725	15,2	6,58	3,20
1844—45	98	3,890,404	39,700	259,360	2,646	15	6,67	3,20
1845—46	96	4,455,092	46,400	303,068	3,157	14,7	6,80	3,10
1846—47	107	5,633,848	52,650	402,418	3,761	14	7,14	3,00
1847—48	127	7,676,772	60,450	536,837	4,227	14,3	7,00	3,00
1848—49	145	9,896,718	68,250	717,154	4,946	13,8	7,25	2,90
1849—50	148	11,525,671	77,880	847,475	5,726	13,6	7,35	2,80
1850—51	184	14,724,309	80,000	1,066,979	5,799	13,8	7,25	2,70
1851—52	234	18,289,901	78,160	1,261,372	5,390	14,5	6,90	2,80
1852—53	238	21,717,096	91,250	1,696,648	7,128	12,8	7,81	2,50
1853—54	227	18,469,890	81,360	1,420,761	6,259	13	7,70	2,40
1854—55	222	19,188,402	86,430	1,572,820	7,085	12,2	8,20	2,30
1855—56	216	21,839,799	101,100	1,747,184	8,089	12,5	8,00	2,35
1856—57	233	27,551,208	118,240	2,071,519	8,891	13,3	7,52	2,30
1857—58	249	28,915,134	116,120	2,409,594	9,677	12	8,33	2,20
1858—59	257	36,668,557	142,680	2,887,288	11,235	12,7	7,87	2,30
1859—60	256	34,399,317	134,370	2,915,196	11,388	11,8	8,47	2,20
1860—61	247	29,354,032	118,840	2,530,520	10,245	11,6	8,62	2,15
1861—62	247	31,692,394	128,310	2,515,269	10,183	12,6	7,94	2,25
1862—63	247	36,719,259	148,660	2,760,847	11,178	13,3	7,52	2,15
1863—64	253	39,911,520	157,360	3,023,600	11,951	13,2	7,58	2,25
1864—65	270	41,641,204	154,200	3,413,214	12,642	12,2	8,20	2,35
1865—66	295	43,452,773	147,290	3,713,912	12,589	11,7	8,55	2,70
1866—67	296	50,712,709	171,330	4,024,818	13,597	12,6	7,94	2,45
1867—68	293	40,593,392	138,540	3,300,276	11,263	12,3	8,13	2,50
1868—69	295	49,953,656	169,300	4,162,805	14,111	12	8,33	2,55
1869—70	296	51,697,733	174,650	4,307,645	14,553	12	8,33	2,50
1870—71	304	61,012,912	200,700	5,259,734	17,301	11,6	8,62	2,60
1871—72	311	45,018,363	141,750	3,728,838	11,990	12,1	8,28	2,84
1872—73	324	63,631,015	196,390	5,251,021	16,206	12,1	8,26	2,88
1873—74	337	70,575,277	209,422	5,820,813	17,273	12,1	8,25	3,00
1874—75	333	55,134,902	165,570	5,128,247	15,400	10,7	9,30	3,54
1875—76	332	83,225,683	250,680	7,160,964	21,569	11,6	8,60	3,22
1876—77	328	71,000,731	216,466	5,788,453	17,648	12,27	8,15	3,13
1877—78	329	81,819,360	248,691	7,560,181	22,979	10,82	9,24	3,00

zum Diffusionsverfahren übergegangen. Eine Zusammenstellung der 7 letzten Campagnejahre giebt folgendes Resultat:

Campagnejahr	Gesammtzahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	Hiervon gewannen den Saft mittelst:			
		Pressens	Macerirens	Ausschleuderns	Diffusion
		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1871—72	311	216 = 69,5	25 = 8,0	18 = 5,8	52 = 16,7
1872—73	324	220 = 67,9	26 = 8,0	15 = 4,6	63 = 19,5
1873—74	337	214 = 63,5	31 = 9,2	12 = 3,6	80 = 23,7
1874—75	333	181 = 54,3	30 = 9,0	9 = 2,7	113 = 34,0
1875—76	332	137 = 41,3	29 = 8,7	9 = 2,7	157 = 47,3
1876—77	328	98 = 30	23 = 7	10 = 3	197 = 60
1877—78	329	81 = 25	16 = 5	8 = 2	224 = 68

Die Vorzüge des Diffusionsverfahrens lassen sich auch zahlenmässig nachweisen durch Gegenüberstellung der Betriebsresultate, welche einerseits in den mit Diffuseuren arbeitenden Fabriken und andererseits in denjenigen Betriebsanstalten erzielt wurden, welche den Saft durch Pressen, Maceriren oder Ausschleudern gewinnen. Die bezüglichen Verhältnisse gestalteten sich im Laufe der letzten 6 Campagnejahre folgendermaassen: (siehe Tabelle Seite 701).

Die als Concurrentin des Diffusionsverfahrens neuerdings aufgetretene und in einzelnen Orten versuchsweise eingeführte Hoppe'sche Filterpresse scheint wenigstens in den 5 Fabriken der Provinz Sachsen, in welchen während der letztverflossenen Campagne mit solchen gearbeitet wurde, keine befriedigenden Ergebnisse geliefert zu haben. Die Arbeit der Pressen ist eine sehr ungleichmässige gewesen, so dass öfters Stockungen im Betrieb eingetreten sind, und auch die Saftausbeute entsprach nicht den gehegten Erwartungen. Die Hoffnung, die Vortheile des Diffusionsverfahrens damit erreichen zu können und zugleich den Nachtheil der geringeren Verwerthbarkeit der Rückstände zu vermeiden, scheint sich hiernach nicht erfüllt zu haben.

Wie schon in der vorjährigen Statistik [1]) hervorgehoben wurde, sind neuerdings erfolgreiche Versuche gemacht worden, auf zwei verschiedenen Wegen, mittelst der Elution und der Osmose den in der Melasse enthaltenen Zucker in krystallinischer Form darzustellen [2]). Beide Verfahrungsweisen sind in der Campagne 1877/78 in noch weiterem Umfange betrieben worden, so dass nach den vorliegenden Nachrichten über 80 Fabriken in Deutschland existiren, in welchen das Osmoseverfahren eingeführt ist, und mindestens 12 Fabriken den Zucker der Melassen durch Elution gewinnen. Die bisher noch

1) Jahresbericht 1878 p. 767.

2) Jahresbericht 1868 p. 492; 1869 p. 417; 1870 p. 410; 1877 p. 680; 1878 p. 804.

Campagnejahr	Aus 100 Pfd. versteuerter Rüben wurden gewonnen:			Aus 100 Pfd. Füllmasse wurden erzielt:		Zur Darstellung von 1 Ctr. Rohzucker waren an Rüben erforderlich
	Füllmasse	Rohzucker	Melasse	Rohzucker aller Produkte	Melasse	
	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Ctr.
	a) In Fabriken mit Diffusionsverfahren.					
1872—73 . . .	11,90	8,39	3,18	70,46	26,69	11,92
1873—74 . . .	12,04	8,55	3,36	71,04	27,88	11,69
1874—75 . . .	13,68	9,59	3,72	70,04	27,21	10,43
1875—76 . . .	12,29	8,74	3,38	71,13	27,54	11,44
1876—77 . . .	11,57	8,23	3,24	71,17	27,95	12,14
1877—78 . . .	12,89	9,43	3,07	73,18	23,79	10,60
6jähr. Durchschnitt	12,40	8,82	3,33	71,17	26,84	11,37
	b) In Fabriken, welche den Saft auf andere Weise gewinnen.					
1872—73 . . .	11,61	8,21	2,71	70,71	24,03	12,18
1873—74 . . .	11,54	8,13	2,86	70,46	24,81	12,30
1874—75 . . .	13,10	9,08	3,40	69,35	25,97	11,01
1875—76 . . .	11,82	8,43	3,00	71,32	25,44	11,86
1876—77 . . .	11,11	7,56	2,91	71,43	26,20	12,53
1877—78 . . .	11,74	8,66	2,81	73,76	23,92	11,55
6jähr. Durchschnitt	11,82	8,35	2,95	71,17	25,06	11,91
Somit beim Diffusionsverfahren						
mehr: im Jahre 1877/78	1,15	0,77	0,26	—	—	—
mehr: im 6jährigen Durchschnitt	0,58	0,47	0,38	—	1,78	—
weniger: im Jahre 1877/78	—	—	—	0,58	0,13	0,95
weniger: im 6jährigen Durchschnitt	—	—	—	—	—	0,54

schwankenden Ansichten über die Vorzüge des einen oder anderen Verfahrens haben sich nunmehr dahin geklärt, dass dem Elutionsverfahren trotz der damit verbundenen erheblichen Anlagekosten vor dem mit geringeren Kosten einzurichtenden Osmoseverfahren der Vorzug zu geben ist. Soweit sich aus den vorliegenden Nachrichten ein Urtheil bilden lässt, sind die Ergebnisse des letzterwähnten Verfahrens schwankend und unsicher, da das Gelingen des Osmoseprocesses wesentlich von der chemischen Zusammensetzung des Wassers abhängt und das Verfahren je nach der Beschaffenheit der dazu verwendeten Melasse verschiedenartig geregelt werden muss. Zu den hierin liegenden Schwierigkeiten tritt noch der Uebelstand, dass die Osmosirung, soweit sie nicht innerhalb der sonstigen Betriebszeit der Fabrik ausgeführt werden kann, wegen des besonderen Bedarfs an Dampf mit erheblichen Betriebskosten verbunden ist, sowie dass der gewonnene Zucker ein sehr kleines Korn hat. Die Folge hiervon ist, dass ein grosser Theil des daraus zu erzielenden Zuckers beim Schleudern durch

die Siebe der Centrifugen getrieben wird, und zuletzt ein verhältnissmässig geringer Zuckergewinn verbleibt, während viele theils zuckerhaltige, theils sonst noch verwerthbare Stoffe unbenutzt verloren gehen. Auch ist die Qualität des gewonnenen Zuckers wesentlich geringer, als diejenige, welche bei der Elution gewonnen wird. Das letztere Verfahren liefert überdies eine ungleich grössere Zuckerausbeute und bietet noch den weiteren Vortheil, dass die dabei gewonnenen Rückstände ein entschieden werthvolles Düngemittel liefern, durch welches dem Acker die bei der Rübenkultur ihm entzogenen Stoffe wieder zugeführt werden. Die durch das Elutionsverfahren erzielte wesentliche Erhöhung der Ausbeute an Krystallzucker wird durch die Thatsache illustrirt, dass in 3 in der Provinz Sachsen mit Diffusion und Elution arbeitenden Fabriken *zur Herstellung eines Centners Rohzucker nur 8,54 Ctr. Rüben* gebraucht worden sind, gegen 10,28 Ctr., welche in derselben Provinz im Durchschnitt sämmtlicher mit Diffuseuren eingerichteten Fabriken hierzu erforderlich waren.

Die Kosten des Fabrikationsbetriebs sind je nach der Lage der Fabriken, von welcher die grössere oder geringere Leichtigkeit abhängt, sich den Bedarf an Maschinen, Rüben und Brennmatrial zu verschaffen, dem Stand der Arbeitslöhne, der Höhe des zu verzinsenden Anlagekapitals, der Reparaturen, Anschaffungen und Direktionskosten, der Gelegenheit zur Verwerthung der Abfälle und Nebenprodukte etc. überall von verschiedener Höhe. Hierzu kommt, dass diese Kosten von den einzelnen Fabrikanten nach sehr verschiedenen Methoden berechnet werden, und eine reine Ausscheidung der auf die Herstellung des Hauptfabrikates entfallenden Kostenbeträge aus dem ganzen Betriebsaufwand, insbesondere bei complicirtem Betriebe, wo eine ausgedehnte Oekonomie mit Selbstbau der Rüben und Viehmästung, oder Branntweinbrennerei mit der Zuckerproduktion verbunden ist, oft nicht einmal ausführbar wird. Die vorliegenden Angaben haben daher nur bedingten Werth, und es lassen sich weder von Jahr zu Jahr, noch von Ort zu Ort sichere Vergleiche anstellen. Aus der Provinz Sachsen werden die Fabrikationskosten 1877/78 pro Centner Rüben zu 2,40—3,00 Mark angegeben, während dieselben im Vorjahre sich auf 2,80—3,30 Mark gestellt hatten. Nach Berichten aus Schlesien betrugen diese Kosten in der verflossenen Campagne bei Diffusion und Maceration 2,80—3 Mark, beim Pressverfahren 3—3,20 Mark pro Centner Rüben; aus der Rheinprovinz werden dieselben zu 3—3,50 Mark, aus Hannover zu 2,09 bis 2,98 Mark, aus Thüringen zu 2,82—2,90 Mark, aus Braunschweig zu 2,30—2,95 Mark, aus Anhalt zu 2,56—2,70 Mark, aus Rheinbayern zu 2,96 Mark, aus Württemberg zu 3,40—3,50 Mark pro Centner Rüben angegeben. Im Allgemeinen wird gegenüber dem Vorjahre ein Minderaufwand von annähernd 10 Proc. angenommen werden können. Bei Zugrundelegung eines durchschnittlichen Aufwandes von 2¾ Mark pro Centner Rüben berechnen sich die Kosten der Herstellung eines Centners Rüben Rohzucker bei einem mittleren Verbrauch von 10,82 Ctr.

Rüben auf rund 30 Mark. Einzelne unter günstigen Bedingungen arbeitende Fabriken mögen schon mit einem Durchschnittsaufwand von 22—24 Mark ausgekommen sein; andere dürften bis nahe an 40 Mark gebraucht haben.

2) *Der Zuckerhandel und der Zuckerverbrauch.* Die guten Preise für rohe und fertige Zucker, welche während des grössten Theils der Campagne 1876/77 erzielt worden waren und erst im letzten Monate dieser Periode eine weichende Richtung genommen hatten, kamen unter dem Einfluss der von überallher eingetroffenen Nachrichten über den günstigen Ausfall der Rübenernte, sowie der Ernte von Colonialzuckern, und demnächst unter dem Druck eines die Nachfrage übersteigenden Angebots von Waaren schon in den ersten Monaten der Campagne 1877/78 in starkes Sinken und erreichten im December 1877 einen Stand, welcher den ungewöhnlich niedrigen Preisen der Campagne 1875/76 nahe kam. Vom Januar 1878 ab trat theilweise eine kleine Besserung ein, im Grossen und Ganzen aber blieben dieselben bis zum Ende der Campagne gedrückt, so dass Rohzucker durchschnittlich um mindestens 6 Mark, Raffinaden in Broden und Melis aber um 7—8 Mark pro Ctr. niedriger standen, als in der Vorcampagne. Nur die Melasse, welche in Folge der vermehrten Einführung der Osmose und Elution ein dauernd begehrter Artikel war, konnte annähernd die vorjährigen Preise behaupten.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Zusammenstellung der höchsten und niedrigsten Preise der Rohzucker und Melassen in den einzelnen Monaten der Campagne 1877/78 in Braunschweig.

Eine Vergleichung der Ein- und Ausfuhrzahlen von 1877/78 mit den Vorjahren ergiebt, dass in keiner früheren Jahresperiode die Ausfuhr so bedeutend war, wie in der verflossenen Campagne, die Einfuhr dagegen auf ein seit langer Zeit nicht mehr dagewesenes

Zusammenstellung der höchsten und niedrigsten Preise der Rohzucker und Melassen in den einzelnen Monaten der Campagne 1877/78 in Braunschweig.

Monat	Krystallzucker Mark	Kornzucker 95—97 Proc. Mark	Rohzucker 92—94 Proc. Mark	Nachprodukte 89—94 Proc. Mark	Melasse 42/43 Bé. Mark
September	41,00—39,00	35,50—33,00	—	30,50—26,50	3,90—3,75
Oktober	39,00—38,50	33,00—31,00	—	29,00—26,00	4,00—3,70
November	37,00—35,00	31,50—29,00	28,25	28,00—24,25	4,00
December	36,50—35,00	31,50—29,00	28,25	26,00—22,50	4,10—4,00
Januar	36,00—35,00	31,75—29,50	28,50	27,00—22,50	4,10—4,00
Februar	36,25—35,00	32,00—29,50	29,00	27,50—23,00	4,20—4,00
März	37,00—35,50	33,50—30,00	30,00	29,00—23,50	4,50—4,00
April	87,00—35,50	34,00—31,50	30,50	29,50—25,50	4,50—4,40
Mai	36,75—35,50	33,50—31,00	—	30,50—25,50	4,40—4,30
Juni	35,75	34,50—31,00	—	30,00—25,00	4,30—4,20
Juli	—	—	—	30,00—25,50	4,30—4,25

Niveau herabsank. Die nach der Uebersicht III zum Verbrauch verbleibende Menge von 5,759,722 Ctr. entspricht annähernd dem Durchschnitt der 5 vorhergehenden Campagnen. Auf den Kopf der Bevölkerung des Deutschen Zollgebiets würde nach dieser Berechnung ein Durchschnittsverbrauch von 13,4 Pfd. entfallen, während für das Campagnejahr 1876/77 ein Verbrauch von 11,3 Pfd., für 1875/76 ein solcher von 15,3 Pfd., für 1874/75 ein solcher von 13,0 Pfd., für 1873/74 ein solcher von 14,0 Pfd. und für 1872/73 ein Verbrauch von 13,3 Pfd. berechnet worden war. Einen näheren Einblick in diese Verhältnisse gewährt die nachstehende Tabelle, in welcher die Produktion, Einfuhr und Ausfuhr von Zucker, sowie die zum einheimischen Verbrauch verbleibenden Mengen im Ganzen und auf den Kopf der jeweiligen Bevölkerung berechnet, vom Jahr 1841 an bis zur Gegenwart dargestellt sind. Der alljährlich sich vergrössernde Ueberschuss der Ausfuhr über die Einfuhr von Zucker lässt keinen Zweifel darüber, dass seit einer Reihe von Jahren der einheimische Verbrauch mit der Produktion nicht mehr gleichen Schritt zu halten vermag, und letztere daher regelmässig darauf angewiesen ist, einen Theil ihrer Erzeugnisse ins Ausland abzusetzen.

Zeitraum	Produktion	Einfuhr	Summe der Produktion und Einfuhr	Ausfuhr von Rohzucker	Nach Abzug der Ausfuhr verbleiben zur Consumtion	Zuckerverbrauch auf den Kopf der Bevölkerung	
	von Rohzucker					jährlich	im 3jährigen Durchschnitt
	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Pfd.	Pfd.
Im 3jährigen Durchschnitt der Kalenderjahre							
1841—1843	241,814	1,142,586	1,384,400	50,255	1,334,145	—	4,6
1844—1846	308,154	1,374,411	1,682,565	118,020	1,564,545	—	5,4
1847—1849	642,441	1,305,474	1,947,915	188,317	1,759,598	—	5,9
1850—1852	1,240,092	883,620	2,123,712	179,274	1,944,438	—	6,5
1853—1855	1,553,762	829,285	2,383,047	210,474	2,172,573	—	6,8
1856—1858	2,248,930	540,510	2,789,440	148,829	2,640,611	—	8,0
1859—1861	2,805,380	175,583	2,980,963	71,835	2,909,128	—	8,6
1862—1864	2,870,037	421,104	3,291,141	135,488	3,155,653	—	9,0
1865—1867	3,850,068	168,979	4,019,047	574,265	3,444,782	—	9,6
1868—1870	3,912,851	120,654	4,033,505	402,563	3,630,942	—	9,6
Campagnejahr							
1871—1872	3,728,363	995,106	4,723,469	288,086	4,435,383	10,9	12,7
1872—1873	5,251,021	548,827	5,799,848	369,443	5,430,405	13,3	
1873—1874	5,820,813	594,203	6,415,016	456,932	5,958,084	14,0	
1874—1875	5,128,247	568,930	5,697,177	240,250	5,456,927	13,0	4jähr. Durchschnitt 13,3
1875—1876	7,160,964	426,489	7,587,453	1,147,820	6,439,633	15,3	
1876—1877	5,788,453	258,709	6,047,162	1,243,900	4,803,262	11,3	
1877—1878	7,560,181	179,779	7,739,960	1,980,238	5,759,722	13,4	

3) *Der Zucker als Besteuerungsobjekt.* Nach § 1 des Gesetzes über die Besteuerung des Zuckers vom 26. Juni 1869 wird die Steuer vom inländischen Rübenzucker mit 80 Pfg. vom Zollcentner der zur Zuckerbereitung bestimmten rohen Rüben erhoben. Dabei ist von der Voraussetzung ausgegangen, dass zur Herstellung eines Centners Rohzucker $12^1/_2$ Ctr. Rüben erforderlich seien, so dass der Centner Rohzucker aller Produkte durchschnittlich mit einer Abgabe von 10 Mark betroffen werde. Nach § 3 desselben Gesetzes wird bei der Ausfuhr von inländischem, wie fremdem Zucker über die Grenzen des Deutschen Zollgebiets oder bei dessen Niederlegung in öffentlichen Niederlagen, wenn die auszuführende Menge mindestens 10 Ctr. beträgt, für Rohzucker von mindestens 88 Proc. Polarisation eine Steuervergütung von 9 Mark 40 Pfg., für Kandis und für Zucker in Broden eine Vergütung von 11 Mark 50 Pfg., für allen übrigen harten Zucker, sowie für weisse Zucker in Krystall- oder Mehlform eine Vergütung der Steuer in Höhe von 10 Mark 80 Pfg. pro Centner gewährt. Der zur Herstellung eines Centners Rohzucker erforderliche Rübenverbrauch ist, wie oben gezeigt worden, von Jahr zu Jahr und von Ort zu Ort sehr verschieden, je nachdem eine mehr oder weniger zuckerreiche Rübe zur Verarbeitung kommt oder die Fabrikation die auf dem Gebiete der Zuckertechnik gemachten grossen Fortschritte sich in geringerem oder höherem Maasse angeeignet hat. Im Allgemeinen darf jedenfalls angenommen werden, dass der vom Gesetz angenommene Rübenverbrauch in besseren Jahrgängen nicht mehr erforderlich ist. Dies gilt insbesondere für solche Fabrikanlagen, welche den Saft mittelst Diffusion gewinnen, oder welche den Zuckergehalt der Melasse durch Elution oder Osmosiren in krystallinischer Form ausscheiden. Was die Verhältnisse des letztverflossenen Campagnejahres betrifft, so ist jener Durchschnittsverbrauch von $12^1/_2$ Ctr. in keinem einzigen Verwaltungsbezirk erreicht worden, meist aber erheblich niedriger gewesen. Im Durchschnitt des ganzen Zollgebiets wurden in Fabriken, welche mit Diffusion arbeiten, nur 10,60 Ctr., und selbst in Fabriken, welche den Saft mit weniger vervollkommneten Apparaten gewinnen, nur 11,55 Ctr. zur Herstellung eines Centners Rohzucker erfordert, so dass die darauf entfallende Steuer bei jenen sich auf 8 Mark 48 Pfg. und bei den letzteren auf 9 Mark 24 Pfg. pro Centner berechnete. Dagegen ergiebt der 6jährige Durchschnitt bei Fabriken mit Diffusion eine Steuerbelastung von 9 Mark 10 Pfg., bei anderen Fabriken eine solche von 9 Mark 52 Pfg. Sieht man von dieser Unterscheidung der Fabriken nach ihrer technischen Einrichtung ab, so berechnet sich die auf einen Centner Rohzucker entfallende Steuer in der Campagne 1875/76 auf 9 Mark 32 Pfg., 1876/77 auf 9 Mark 87 Pfg., 1877/78 auf 9 Mark 28 Pfg. und für den 3jährigen Zeitraum vom 1. September 1875 bis 31. August 1878 auf 9 Mark 49 Pfg. Eine Vergleichung dieser Zahlen mit dem oben erwähnten einem Rübenverbrauch von $11^3/_4$ Ctr. entsprechenden Steuervergütungssatze bei der Ausfuhr von Rohzucker ergiebt, dass

Verwaltungs-bezirke	Auf einen Centner Rohzucker entfiel durchschnittlich eine Steuer von: a) in Fabriken mit Diffusion							b) In andern Fabriken						
	1872/73	1873/74	1874/75	1875/76	1876/77	1877/78	Durchschnitt von 1872/78	1872/73	1873/74	1874/75	1875/76	1876/77	1877/78	Durchschnitt von 1872/78
	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark
Westpreussen . .	9,30	10,10	9,05	8,79	9,79	9,33	9,39	—	—	—	—	—	—	—
Brandenburg . .	8,57	8,12	7,82	9,93	9,21	9,03	8,78	9,64	10,05	8,82	10,48	10,03	9,18	9,69
Pommern . . .	9,45	9,37	7,77	9,94	8,63	9,89	9,34	9,86	11,44	9,73	10,48	9,48	8,61	9,93
Posen	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,58	9,54	9,86	9,64
Schlesien . . .	10,02	9,76	8,63	9,48	9,68	9,07	9,44	10,01	10,38	8,76	9,22	9,01	9,18	9,43
Sachsen	9,30	8,97	8,19	9,02	9,54	8,23	8,88	9,70	9,60	8,91	9,51	10,23	9,43	9,56
Schleswig-Holstein	10,74	9,97	9,63	8,82	9,37	8,12	9,44	—	—	—	—	—	—	—
Hannover . . .	9,70	9,56	7,90	8,92	10,28	8,62	9,16	9,96	10,04	8,59	9,45	10,81	9,11	9,66
Westfalen . . .	—	—	—	—	13,63	9,32	11,48	11,21	11,38	9,82	10,48	—	—	10,72
Hessen-Nassau . .	7,40	7,43	8,09	10,21	10,41	8,42	8,66	—	—	—	—	—	—	—
Rheinprovinz . .	9,00	9,49	8,74	9,57	9,99	8,62	9,24	9,14	9,38	8,68	10,45	10,50	8,29	9,41
Bayern	—	—	—	—	9,90	9,41	9,66	—	9,82	9,36	9,71	9,73	7,84	9,29
Württemberg . .	10,84	10,36	9,22	10,52	10,93	9,16	10,17	9,60	9,95	8,71	9,70	10,86	9,57	9,73
Baden	—	—	—	—	—	—	—	9,66	10,38	8,88	10,09	11,64	9,86	10,09
Mecklenburg . .	—	—	—	8,95	8,59	7,93	8,49	10,00	10,00	9,73	12,07	—	13,77	11,11
Thüringen . . .	8,86	8,87	8,03	9,01	9,93	7,67	8,73	10,44	10,31	8,85	9,88	10,49	8,84	9,80
Braunschweig . .	9,29	9,46	8,38	9,16	9,98	8,13	9,07	9,64	9,77	8,41	9,17	10,52	8,95	9,41
Anhalt	—	—	8,12	9,15	9,69	8,94	8,98	9,82	10,08	8,65	9,15	9,84	9,08	9,44
Luxemburg . . .	11,17	10,07	9,22	8,90	11,07	7,97	9,73	—	—	—	—	—	—	—
Ueberh. Deutsches Zollgebiet . .	9,54	9,35	8,34	9,15	9,71	8,48	9,10	9,74	9,83	8,80	9,49	10,02	9,24	9,52

diese Vergütung der wirklich gezahlten Steuer annähernd entspricht, wenn letztere aus dem durchschnittlichen Rübenverbrauch einer längeren Jahresreihe berechnet wird, dass aber im letztverflossenen Campagnejahr den Exporteuren neben dem vollen Ersatz der Steuerauslagen noch eine zum Theil ganz erhebliche Prämie gewährt worden ist, und diesem Umstande wird neben der bedeutenden Ueberproduktion hauptsächlich die ganz enorme Steigerung der Zuckerausfuhren zuzuschreiben sein. In der vorstehenden Tabelle (S. 706) ist aus der Höhe der Steuerzahlung und der Menge des gewonnenen Rohzuckers je für Fabriken mit Diffusionsverfahren und für andere Fabriken der Steuerbetrag berechnet, welcher während der letzten 6 Campagnen in jedem einzelnen Verwaltungsbezirk des Deutschen Zollgebiets durchschnittlich für einen Centner Rohzucker aller Produkte zu entrichten war. Die steuerliche Bedeutung der Erzeugung und des Verbrauchs von Zucker ist für das Campagnejahr 1877/78 in der Spalte 13 der Nachweisung Ia, in der Spalte 8 der Nachweisung IIa, in Spalte 7 der Nachweisung IIc und in übersichtlicher Zusammenstellung in den 5 letzten Spalten der Nachweisung III enthalten. Die Produktionssteuer erreichte hiernach einen Bruttoertrag

im Campagnejahr	1877/78	von	65,455,491	Mark,
	1876/77	„	56,800,570	„
	1875/76	„	66,580,546	„
	1874/75	„	44,107,920	„
	1873/74	„	56,460,222	„
	1872/73	„	50,904,813	„
	1871/72	„	36,012,691	„

Die Steuer hat hiernach im Jahre 1877/78 einen um 8,654,921 Mark höheren Bruttoertrag als im Vorjahre abgeworfen, und um etwa dieselbe Summe den durchschnittlichen Steuerertrag der sieben letztverflossenen Campagnen übertroffen. Dieses günstige Ergebniss wird jedoch ganz erheblich geschmälert durch die beträchtlichen Ausgaben für Steuervergütungen beim Zuckerexport, gegen welche die vom eingeführten fremden Zucker erhobenen Eingangszölle wenig in Betracht kommen. Der vom Zuckerverbrauch in der Campagne 1877/78 aufgekommene Steuerertrag belief sich nach Abzug der Ausfuhrvergütungen von der Produktionssteuer und unter Hinzurechnung der Eingangszölle zu letzterer im Campagnejahr

1877/78 nur noch auf			49,969,400	Mark,
in der Campagne				
1876/77 hatte dieser Verbrauch			48,764,955	„
1875/76	„	„	63,364,069	„
1874/75	„	„	49,683,727	„
1873/74	„	„	60,642,729	„
1872/73	„	„	54,985,878	„
1871/72	„	„	44,687,000	„

eingebracht. Auf den Kopf der jeweiligen Bevölkerung berechnet sich eine durchschnittliche Steuerbelastung

für 1877/78 von 1,18 Mark,
1876/77 „ 1,15 „
1875/76 „ 1,51 „
1874/75 „ 1,22 „
1873/74 „ 1,49 „
1872/73 „ 1,34 „
1871/72 „ 1,09 „ .

Der 7jährige Durchschnitt ergiebt 1,28 Mark gegen 0,94 Mark, welche im Durchschnitt von 1866/70 und 0,90 Mark, welche im Durchschnitt von 1861/65 vom Kopf der Bevölkerung durchschnittlich bezahlt worden sind. —

Im Jahre 1878/79 waren im Deutschen Zollgebiete folgende Zuckerraffinerien im Betriebe:

Verwaltungsbezirke	Zahl der Zucker-Raffinerien	Menge des verarbeiteten Rohzuckers		
		Colonialzucker Ctr.	Rübenzucker Ctr.	Zusammen Ctr.
1.	2.	3.	4.	5.
I. Preussen.				
1. Provinz Brandenburg . .	7	—	190,315	190,315
2. „ Pommern . . .	1	—	261,867	261,867
3. „ Schlesien . . .	1	—	69,000	69,000
4. „ Sachsen . . .	14	—	1,579,678	1,579,678
5. „ Schleswig-Holstein	6	850	312,179	313,029
6. „ Hannover . . .	4	166	28,405	28,571
7. „ Westfalen . . .	1	—	10,000	10,000
8. „ Rheinland . . .	10	2683	565,577	568,260
Zus. I. Preussen	44	3699	3,017,021	3,020,720
II. Bayern	5	—	361,488	361,488
III. Sachsen	1	—	13,000	13,000
IV. Württemberg	4	—	158,180	158,180
V. Baden	2	—	172,527	172,527
VI. Braunschweig	5	—	514,014	514,015
VII. Anhalt	3	—	184,724	184,724
Hauptsumme	64	3699	4,420,954	4,424,653
Im Vorjahre	68	3572	3,629,932	3,633,504
Mithin 1877/78 { mehr . . .	—	127	791,022	791,149
Mithin 1877/78 { weniger . .	4	—	—	—

In nachstehender Tabelle (S. 709) geben wir eine *vorläufige* Uebersicht über die Ergebnisse der Rübenzuckerfabrikation im Deutschen Zollgebiete in dem Betriebsjahre 1878/79.

Gebietstheile Verwaltungsbezirke	Zahl der Rüben-zucker-Fabriken	Menge der bis zum 1. Decbr. verarbeiteten Rüben			Daraus gewonnene Füllmasse	Muthmaassliches, in der Campagne noch zu verarbeitendes Rübenquantum	Zusammen Spalte 5 und 7	Im Betriebsjahr 1877/78 wurden verarbeitet	
		Selbstgebaute Ctr.	Gekaufte Ctr.	Zusammen Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	in Fabriken	Rüben-Quantum Ctr.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
I. Preussen.									
1. Provinz Westpreussen . .	2	24,915	220,360	245,275	30,017	220,000	465,275	1	264,510
2. „ Brandenburg . .	16	1,008,975	731,815	1,740,790	214,341	955,700	2,696,490	17	2,593,200
3. „ Pommern . . .	5	150,030	488,645	638,675	82,907	434,000	1,072,675	6	1,221,210
4. „ Posen	1	—	133,570	133,570	20,957	227,000	360,570	1	410,315
5. „ Schlesien . . .	45	1,499,992	3,998,511	5,498,503	717,826	5,758,945	11,257,448	47	10,353,049
6. „ Sachsen mit d. Fürstl. Schwarzb. Unterherrsch.	139	16,356,040	6,802,397	23,158,437	3,000,640	18,689,158	41,847,595	140	39,250,731
7. „ Schleswig-Holstein	1	199,140	46,000	245,140	27,784	200,000	445,140	1	274,660
8. „ Hannover . . .	27	4,230,452	776,531	5,006,983	608,733	3,144,737	8,151,720	27	6,301,221
9. „ Westfalen . . .	2	112,680	35,600	148,280	16,311	50,000	198,280	1	128,415
10. „ Hessen-Nassau . .	1	18,220	37,620	55,840	6,756	64,000	119,840	1	129,370
11. „ Rheinprovinz . .	8	474,011	1,450,569	1,924,580	233,858	1,240,000	3,164,580	8	2,368,270
Summe I.	247	24,074,455	14,721,618	38,796,073	4,960,130	30,983,540	69,779,613	250	63,294,951
II. Bayern	2	156,000	104,145	260,145	30,439	186,000	446,145	2	295,300
III. Württemberg	5	326,287	472,882	799,169	92,864	735,288	1,534,457	5	1,066,575
IV. Baden	1	118,000	129,600	247,600	26,170	442,000	689,600	1	418,935
V. Mecklenburg	2	89,111	170,533	259,644	32,678	244,000	503,644	2	380,672
VI. Thüringen einschl. der Grossh. S. Aemter Allstedt u. Oldisleben	4	497,170	290,000	787,170	105,807	540,000	1,327,170	5	1,123,329
VII. Braunschweig	29	4,019,678	959,147	4,978,825	622,963	2,569,850	7,548,675	29	6,564,912
VIII. Anhalt	33	3,498,640	1,606,490	5,105,130	608,907	3,558,800	8,663,930	33	8,532,496
IX. Luxemburg	2	79,511	70,294	149,805	19,581	—	149,805	2	142,190
Ueberhaupt	325	32,858,852	18,524,709	51,383,561	6,499,539	39,259,478	90,643,039	329	81,819,360

b) *Rübenzuckerfabrikation* (mit Ausschluss der Verarbeitung der Melasse).

Corenwinder und G. Contamine[1]) studirten den Einfluss der Blätter auf die Zuckerbildung in der Rübe. — Hugo de Vries[2]) giebt eine ausführliche Wachsthumgeschichte der Zuckerrübe. — A. v. Wachtel[3]) stellte Versuche an über das Rübenzellgewebe, mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten C. Scheibler's; Ph. van Tieghem[4]) über die Rübengallerte (*gomme de sucrerie*)[5]). — L. Cienkowski[6]) führte eine Arbeit aus über die Gallertbildungen des Rübensaftes, den sogenannten Froschlaich[7]). Alle Eigenschaften dieser Substanz und fast alle Erscheinungen, die seine Bildung begleiten, sind im Einklange mit der Annahme, dass die Gallerte der Zuckerfabriken von Bakterien gebaut wird. Nur bei überaus schneller Entstehung derselben ($^1/_2$ Stunde nach Feltz) stösst man auf Schwierigkeiten, deren Beseitigung erst von eingehender Erforschung der Entwickelungsgeschichte der Bakterien zu erwarten ist. Als Ausgangspunkte für weitere Untersuchungen in dieser Richtung könnten folgende Thatsachen dienen: 1) dass in sehr verschleimten zuckerhaltigen Flüssigkeiten sämmtliche Bakterien, ohne individualisirte Zoogloea-Masse zu bilden, in einer allgemeinen, in Alkohol gerinnenden, gallertartigen Substanz eingebettet sind; 2) die Fähigkeit der Bakterien sich einzuballen, und 3) dass auf diese Eigenschaft eine mechanische Bewegung der Nährflüssigkeit günstig zu wirken scheint. Ein sehr verschleimtes Rübendekokt nahm, wie Verf. oft gesehen hat, durch Schütteln fast augenblicklich eine merkliche Gallertconsistenz an. Die mechanische Bewegung der Rübensäfte während des Auspressens wird sich auf diese Weise vielleicht als eine der wesentlichen Bedingungen der schnellen Froschlaichbildung herausstellen. Die mitgetheilten Untersuchungen zeigen, dass der Froschlaich der Zuckerfabriken keine besondere, einzeln dastehende Erscheinung ist, sondern sich ohne Zwang in

1) Corenwinder und G. Contamine, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 August p. 783 (im Auszuge Dingl. Journ. 235 p. 86).

2) Hugo de Vries, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 Nr. 20/22 p. 343.

3) A. v. Wachtel, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 8/9 p. 598 und 856; Neue Zeitschrift. f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 10 p. 143; 26 p. 368; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 9 p. 875.

4) Ph. van Tieghem, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 9 p. 128; 10 p. 144; 11 p. 157; 12 p. 173.

5) Vergl. N. Bunge, Jahresbericht 1878 p. 779.

6) L. Cienkowski, Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 Nr. 3 p. 186.

7) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 669; 1875 p. 790.

die Kategorie der bei den Algen so verbreiteten Vergallertungsprocesse einreihen lässt. —

A. v. Wachtel[1]) stellte Untersuchungen an über die Arabinsäure in der Rübe. Seitdem C. Scheibler die Identität der als Intercellularsubstanz der Rübe fungirenden Pectinsäure und Metapectinsäure Fremy's mit der Arabinsäure und der Metaarabinsäure verschiedener Gummisorten gezeigt, ist für die Erkenntniss der bei der Zuckerfabrikation vorkommenden Processe[2]) der wichtigste Schritt gethan. C. Scheibler selbst zieht den Schluss, dass die Arabinsäure bei der Diffusion aufquillt und theils in Flocken sich im Safte vertheilt, theils faktisch in Lösung übergeht, und dass ähnlich die Metaarabinsäure, welche im Wasser unlöslich ist, nach vorherigem Aufquellen in der Flüssigkeit sich vertheilt; bei der darauf folgenden Scheidung gehen sowol die Arabinsäure als auch die Metaarabinsäure in den Saft über (da die Kalk- und Alkalisalze im Wasser löslich sind) und können durch die nachherigen Manipulationen nicht mehr entfernt werden. Man muss anerkennen, dass diese Angaben mit der Praxis in Einklang zu bringen sind, insbesondere zeigt sich dies deutlich, wenn man bei zu hoher Temperatur diffundirt: die ausgelaugten Schnittlinge fühlen sich glatt und schlüpfrig an, während der erhaltene Zucker gewöhnlich schlecht abläuft, sich schwer klärt, überhaupt die deutlichsten Merkmale einer schlechten Qualität zeigt, die insbesondere bei der Raffinerie sich bemerkbar macht. Scheibler räth daher dem Diffusionswasser Phosphorsäure zuzugeben, ein Vorschlag, der bei der heutigen schnellen und forcirten Arbeit alle Beachtung verdient. Im Grossen und Ganzen verläuft der Process in der von Scheibler angegebenen Weise, nicht so in den Details; so entstehen nämlich Wechselwirkungen zwischen Arabinsäure, Pflanzenalbumin und Pflanzenleim, deren Verlauf einigen Einblick auf die Resultate der Praxis zulässt. Schon Graham wies nach, dass die Säure des arabischen Gummi mit Pflanzenleim eine Verbindung eingeht; R. Günsberg theilte ferner mit, dass die Gummisäure Eiweisslösung fällt, im Ueberschusse zugesetzt, den entstandenen Niederschlag löst, aus dieser Lösung aber beim Erwärmen coagulirt. Andererseits ist es eine bekannte von Ritthausen, R. Günsberg u. A. festgestellte Thatsache, dass Pflanzenalbumin bei Gegenwart von Pflanzenleim in der Wärme nicht coagulirt, bei Zusatz von Gummisäure aber durch Bindung des Pflanzenleims an dieselbe einen weissen Niederschlag von Albumin erzeugt. Bei der Rübe habe man es nach dem Verf. wahrscheinlich mit allen angeführten Reaktionen zu thun, denn alle drei angeführten Substanzen sind in derselben enthalten. Eine Portion Rübe kalt, eine zweite warm (50 ° C.) diffundirt und eine dritte durch warme

1) A. v. Wachtel, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 11 p. 856; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 26 p. 367.

2) Vergl. Stohmann, Handbuch der Zuckerfabrikation 1878 p. 26.

Maceration (50° C.) extrahirt, ergab Säfte, welche bei sorgfältiger, getrennter Filtration bis zur völligen Klarheit der Flüssigkeit, beim Erwärmen bis auf 80° C. keine Trübung verursachten; dieselbe stellte sich in allen drei Fällen bei Zusatz von Gummisäure in Form von weissen zarten Flocken ein und zwar war die Menge des Niederschlages bei kalter Diffusion am geringsten, bei der warmen Maceration am grössten; im Ueberschusse des Lösungsmittels ist derselbe auch zum grössten Theile löslich. Die Niederschläge reagirten auf Albumin. Dieses Resultat steht scheinbar mit den bisherigen Erfahrungen im Widerspruche, denn nach Graham geht die *gelöste* Gummisäure ca. fünfmal schneller durch eine thierische Membran als Albumin; es sollte also im diffundirten Rübensaft mehr Gummisäure als Albumin vorhanden sein, oder der Saft mit Gummisäure keinen Niederschlag geben. Dieser Widerspruch ist aber nur scheinbar, denn das in der Rübe vorhandene Gummi quillt, wie bereits Scheibler nachgewiesen, bei Zugabe von Wasser zuerst auf und geht dann in Lösung, wodurch das Albumin gleichsam einen Vorsprung gewinnt. Man vergas früher anzugeben, dass die bezeichneten geklärten Säfte mit arabischem Gummi ebenfalls einen Niederschlag geben, auch dies ist leicht erklärlich, da der Saft sauer reagirt, wodurch die Gummisäure, welche in diesem Falle an Kalk gebunden ist, frei wird und als solche wirkt; auch in der Rübe ist die Arabinsäure theils an Kalk, theils an Kali gebunden. Im gewöhnlichen Diffusionssaft findet sich in reichlicher Menge eine flockige Trübung, deren Quantum von der Feinheit der Schnitte abhängt. Man nimmt gewöhnlich an, dass dieselbe von den abgerissenen Theilen der zerrissenen Zellwände herrührt; diese Annahme ist nicht vollkommen richtig, sondern der Niederschlag rührt zum grössten Theile von den, durch Gummisäure gefällten, Eiweisskörpern her. Wenn man feine Rübenschnitte auf einem Siebe mit einem scharfen Strome kalten Wassers so lange behandelt, dass man annehmen kann, alle mechanischen Verunreinigungen und Anhängsel seien entfernt, und diffundirt dann die so gereinigten Schnitte mit warmem Wasser, so bekommt man abermals eine trübe Lösung. Die Ursache dieser Trübung sind fast ausschiesslich die durch Gummisäure gefällten Albuminate, da die einzelnen Flocken unter dem Mikroskope mit Jod eine gelbe Färbung annehmen; ähnlich ist dies bei dem im Fabrikationswege erzeugten Diffusionssafte. Bei der nachherigen Procedur der Scheidung mittelst Kalk werden diese gefällten Verbindungen grösstentheils zersetzt, theils durch die grössere Affinität der Gummisäure zum Kalk, theils durch Zerfallen der Stickstoffverbindungen in einfachere, meist lösliche Verbindungen. Die Zersetzung wird um so eingreifender sein, je mehr Kalk zur Reaktion verwendet wurde, in allen Fällen aber werden lösliche Gummisäure, Kalk und Alkaliverbindungen gebildet, welche bei der nachherigen Saturation nicht wieder zersetzt werden können, da die Gummisäure eine stärkere Säure als Kohlensäure ist. Noch ein Umstand ist nach dem Verf. erwähnenswerth, und zwar die Wahrnehmung

Fremy's, dass Metapectinsäure (identisch mit der Arabinsäure der Rübe) durch Behandeln mit Aetzkalk in wässeriger Lösung sich in pectinsauren Kalk (identisch mit arabinsaurem Kalk) verwandelt, welcher, wie wir wissen, eine im Wasser lösliche Verbindung bildet. Da man aber, um sich vor Zersetzung des Zuckers zu schützen, nothgedrungen alkalische Säfte haben muss, so ist die Benützung des Kalkes als des billigsten Mittels unvermeidlich, doch kann man durch eine kalte und später warme Scheidung, wobei der in beiden Operationen zurückbleibende Schlamm gesondert gehalten wird, die weitgehende Zersetzung der Eiweissstoffe und mithin ein Uebergehen stickstoffhaltiger Verbindungen in den Saft verzögern. Eine zweite Quelle zur Verunreinigung der Säfte bietet die zu weitgehende Auslaugung der Schlammkuchen, denn hier ist der Hauptsitz der verschiedenen arabinsauren Verbindungen. Es ist bekannt, dass Niederschläge eine eingehende Wirkung auf die sie umgebenden Salzlösungen ausüben, indem sie einen Theil der gelösten Stoffe stärker zurückhalten. Durch Einwirkung von Kalkhydrat auf die Verbindung von Arabinsäure mit Albumin und mit Pflanzenleim werden die beiden letzten Substanzen in Freiheit gesetzt und der im *status nascens* erhaltene arabinsaure Kalk wird zum grössten Theile im entstandenen Schlamm zurückgehalten, so dass bei einem weitgehenden Auslaugen relativ grössere Mengen dieses melassebildenden Körpers zum Nachtheil des Fabrikanten in Lösung gehen. Ein ähnliches Scheidungsmittel wie Kalk ist die früher von Morgenstern, in neuester Zeit von Rümpler in Häcklingen vorgeschlagene Magnesia [1]). Dieselbe ist eine weit schwächere Basis als der Kalk und zersetzt in Folge dessen auch in der Wärme die Stickstoffverbindungen in der Rübe weit weniger als dieser. Die Magnesia bietet nebst der Alkalinität den wesentlichen Vortheil, dass sie die Alkalien nicht (wie der Kalk) in Freiheit setzt, welche letzteren bedeutend zur Verflüssigung des Arabins, besonders aber der Metaarabinsäure beitragen. Dass die Anwendung der Magnesia sehr oft einen nachtheiligen Einfluss auf den erhaltenen Rohzucker hat und hygroskopische Waare erhalten wird, ist wol bekannt. Es wurde bereits erwähnt, dass die arabinsauren Salze durch die Saturation nicht entfernt werden, sondern im Saft verbleiben, ebenso werden dieselben durch Filtration über Knochenkohle nicht alterirt, wie folgender Versuch beweist: Eine Lösung von arabinsaurem Kali, dargestellt durch Neutralisation der Arabinsäure mit Kali polarisirte 44,3 Proc. Dieselbe Lösung mit der doppelten Gewichtsmenge trockener Knochenkohle 5 Stunden in einer verschlossenen Flasche stehen gelassen, zeigte nach dieser Zeit keine Abnahme in der Polarisation. Es wurde mithin durch diese Filtration kein arabinsaures Kali aufgenommen. Aus dem Vorstehenden ergiebt sich demnach, dass sich die sämmtlichen arabinsauren Verbindungen in der Melasse der Zuckerfabriken und Raffinerien wieder

1) Vergl. ferner Jahresbericht 1863 p. 454; 1877 p. 678.

finden müssen. Deshalb ist es von grösstem Interesse festzustellen, ob bei der Darstellung von Zuckerkalk aus Melasse dieser Stoff in der Lauge oder im ausgewaschenen Produkte sich vorfindet. Verf. vermuthete (bei Elution und Manoury's Verfahren) die Arabinsäure im Zuckerkalke, da die vorhandenen Verbindungen dieser Säure in alkoholischen Flüssigkeiten schwer löslich sind, doch sind des Verf.'s Untersuchungen über diesen Gegenstand noch nicht so weit gediehen, um die Anwesenheit derselben mit Sicherheit behaupten zu können. —

A. v. Wachtel[1]) untersuchte den Farbstoff der Rübe, bezüglich dessen die Ansicht herrscht, dass derselbe eigentlich als eine Eisenverbindung zu betrachten sei, entstanden durch Zerkleinern der Rübe mit eisernen Instrumenten. Durch die schwach saure Reaktion des Saftes würde nach der allgemeinen Anschauung Eisen in Form von Oxydulsalzen gelöst, welches Letztere durch Oxydation an der Luft (ähnlich wie beim Apfel) dunkel gefärbte Verbindungen bildet. Bereits früher hat der Verf. nachzuweisen versucht, dass diese Ansicht nicht richtig sei, sondern dass bei dieser Erscheinung ganz andere Momente im Spiele sind, wobei dem Eisen keine Rolle zugetheilt ist. Bei Darstellung von möglichst reinem Rübenfarbstoff erhält man ein Produkt, welches Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthält. Von grosser Wichtigkeit ist hierbei, dass der Farbstoff kein Eisen enthält, wie man sich aus Folgendem überzeugen kann: Der Stickstoff wurde ausser mit Natronkalk noch durch Einwirkung von Natrium auf die getrocknete Substanz in der Wärme nachgewiesen. Wäre Eisen in der Verbindung enthalten gewesen, so musste bei Zugabe von Salzsäure Bildung von Berlinerblau erfolgen. Der Rübenfarbstoff auf die vorgeschriebene Art behandelt, gab aber keinen blauen Niederschlag, derselbe trat aber bei Zugabe eines Ferrosalzes sofort ein. Der Rübenfarbstoff enthält somit Stickstoff, aber *kein Eisen*, folglich kann auch die Entstehung des Farbstoffes auf keiner direkten Einwirkung des Eisens beruhen. — Ueber das Vorkommen von Tricarballylsäure und Aconitsäure im Rübensaft macht Ed. O. v. Lippmann[2]) weitere Mittheilung. Bereits früher[3]) hatte der Verf. das Kalksalz der Tricarballylsäure in einem Niederschlage der Robert'schen Verdampfapparate nach einer Periode gefunden, in welcher eine noch ziemlich unreife Rübe verarbeitet wurde, die auch durch längeres

1) A. v. Wachtel, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 5 p. 391; 11 p. 855; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 26 p. 421; III Nr. 26 p. 366.

2) Ed. O. v. Lippmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1649; Zeitschrift des Ver. f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 November p. 1067; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 12 p. 175; Chem. Zeit. 1879 Nr. 40 p. 582.

3) Jahresbericht 1878 p. 781.

Lagern bei starker Sommerhitze sehr gelitten hatte. Verf. hat nunmehr, jedoch mit negativem Erfolge, diese Säure auch in der frischen Rübe gesucht. In den Niederschlägen der Robert'schen Verdampfapparate fand sich auch Aconitsäure. Es sind somit als Begleiter des Zuckers im Rübensafte Citronensäure, Aconitsäure und Tricarballylsäure nachgewiesen. Ob alle diese Säuren bereits in der Rübe selbst vorkommen, sowie, ob sie in dieser gleichzeitig, oder etwa in bestimmter Reihenfolge hinter einander auftreteh, ist noch durch Versuche zu entscheiden [1]). — C. Scheibler [2]) bringt eine vorläufige Notiz über das Vorkommen eines neuen, rechtsdrehenden Körpers der Rübe. Die weitere Untersuchung dieses Körpers behält er sich vor. Aber jetzt schon hebt er hervor, dass die Zuckerbestimmung in den Rüben durch Polarisation der wässerigen Säfte eine sinn- und nutzlose Operation sei, wogegen seine Methode durch den neuen Körper nicht beeinflusst werde, da die neue rechtsdrehende Substanz in dem Rübenmark zurückbleibt. —

H. Briem [3]) stellte eine Reihe von Versuchen an über die Beziehungen zwischen Gewicht und Gehalt der Rübe. Die Thatsache, dass mit der Grösse der Rübe auch ihr Zuckergehalt abnimmt, ist bekannt und erwiesen. In der folgenden Zusammenstellung findet sich diese Wahrheit aufs Neue erhärtet und die daraus gezogenen Schlüsse sind berechtigt, indem beinahe tausend Untersuchungen von Zuckerrüben, durch Jahre hindurch gesammelt und geordnet, zur Verfügung stehen; dabei wurde neben den gewöhnlichen Polarisationen des Saftes auch das durchschnittliche Gewicht der Rübe notirt. Die Zahlen der beigegebenen Tabelle (S. 716) berechtigen zu folgenden Schlüssen: Mit der Zunahme des Gewichtes nimmt 1) der Zuckergehalt der Rübe stets ab; 2) der Nichtzuckergehalt derselben zu; 3) dagegen vermindert sich die Reinheit des Saftes und 4) steigert sich das Verhältniss von Nichtzucker zum Zucker, und endlich 5) verliert die Rübe an Werth für den Fabrikanten. Zugleich ersieht man aus der Anzahl der gemachten Untersuchungen, dass die Rübe von 300—700 Grm. per Stück in hiesiger Gegend und der hiesigen Kultur (8—10 Stück per Quadratmeter) am gewöhnlichsten und enger begrenzt zwischen 400 und 500 Grm. am häufigsten ist. —

1) Vergl. Fr. Weyr, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 8/9 p. 659; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 11 p. 160; Zeitschrift des Ver. f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 9 p. 897; Chem. Centralbl. 1879 p. 757.

2) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 24 p. 341.

3) H. Briem, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 2 p. 107; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 17 p. 675.

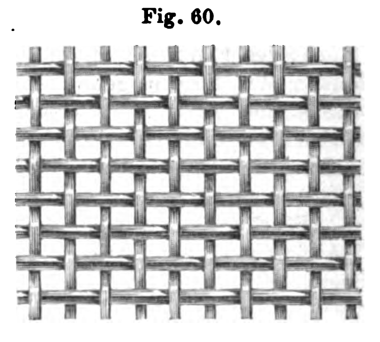
Polarisation des Rübensaftes	100 bis 200	200 bis 300	300 bis 400	400 bis 500	500 bis 600	600 bis 700	700 bis 800	800 bis 900	900 bis 1000	1000 bis 1100	1100 bis 1200	1200 bis 1300	1300 bis 1400	1400 bis 1500	1500 bis 2000	über 2000
Balling	14,8	15,1	15,1	14,7	14,8	14,5	14,4	14,1	13,9	13,4	13,0	13,4	13,4	14,1	12,6	11,7
Zucker	11,20	12,16	12,05	11,58	11,51	11,12	11,05	10,50	10,32	9,75	9,54	9,58	9,37	9,80	8,83	8,03
Nichtzucker . .	3,60	2,94	3,05	3,12	3,29	3,38	3,35	3,60	3,58	3,65	3,46	3,82	4,03	4,30	3,77	3,67
Quotient	75,6	80,5	79,8	78,7	77,7	76,6	76,7	74,4	74,2	72,7	73,3	71,4	70,0	69,4	70,0	68,6
Auf 100 Zucker kommt Nichtzucker	32,1	24,1	25,3	26,9	28,5	30,3	30,3	34,2	34,6	37,4	36,2	39,8	43,0	43,8	42,5	45,7
Werth $\frac{\text{Zucker} \times \text{Quot.}}{100}$	8,46	9,79	9,61	9,11	8,94	8,50	8,43	7,81	7,66	7,09	6,99	6,84	6,56	6,80	6,18	5,51
Obige Zahlen sind Mittelzahlen aus … Untersuchungen.	19	58	146	269	189	102	69	42	23	11	14	6	3	4	9	7

Die in neuester Zeit aufgekommene Gigot'sche Reibe[1]) lässt sich aus allen Trommeln der am häufigsten in den Zuckerfabriken in Gebrauch befindlichen, unter dem Namen „Thierry'sche Reibe" bekannten Poussoirreibe herstellen. Es genügt zu diesem Zwecke, die sämmtlichen Reibeblätter, mit denen die Trommel belegt ist, zu entfernen und auf den durch die Ränder gebildeten Cylinder, d. h. auf die Trommel selbst, ein besonders hierzu verfertigtes Metallnetz aufzulegen. Die neue Reibe ist demnach innerhalb einiger Stunden in allen Fabriken, welche sich im Besitze einer Poussoirreibe befinden, herstellbar. Das Metallnetz, welches bei der Gigot'schen Reibe die gewöhnlichen Sägeblätter der Zuckerfabriken ersetzt, ist aus weitmaschig sich kreuzenden Metalldrähten gebildet (Fig. 60). Diese Drähte sind von viereckigem Querschnitt, und durch die Wirkung ihrer auf der Trommel vorspringenden scharfen Kanten wird das Gewebe der

1) Gigot, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 13 p. 192; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 11 p. 864; Dingl. Journ. 234 p. 382.

Rüben zerrissen. Bei diesem System ist das Reibsel von besonderer Beschaffenheit. Die in den Trog geschleuderten Partikelchen bestehen nicht mehr wie bei den Sägeblättern aus sehr kleinen würfeligen Stückchen, sondern die Wirkung der neuen Reibe ist eine ganz andere. Sie zertheilt gänzlich die Rübenzellen und erzeugt sehr kurze, aber äusserst feine Fasern. Dieses eigenthümliche Gefüge des Reibsels ist für das Auspressen in hydraulischen Pressen oder durch Walzenpressen bewirkt, sehr vortheilhaft. Unter dem Einflusse der Pressung bilden die Fasern einen Filz, durch welchen der Saft freiwillig abfliesst, dabei jedoch die organischen Partikelchen, die durch den Saft mitgeführten Fäserchen zurücklassend, deren Erzeugung im Allgemeinen jedem Systeme des Reibens anhaftet und eine besondere Arbeit, die Entpülpung des Saftes nöthig macht. Die Reibeversuche fanden in einer Fabrik zu Mareil statt. Man hatte die Trommel der Thierry'schen Reibe mit dem Metallsiebe ausgestattet. Nach dem Reiben der gewogenen Rüben floss der durch den Druck der hydraulischen Pressen erhaltene Saft in Behälter, in denen man sich von der Reinheit dieser Säfte in Bezug auf darin suspendirte Fasern überzeugen konnte. Obwol die zerriebenen Rüben von schlechter Beschaffenheit waren und ein wässeriges Zellgewebe von geringem Zusammenhang besassen, war das Reibsel vollkommen normal. —

Fig. 60.



W. Arndt[1]) (in Sudenburg) liess sich ein Rübenschnitzelmesser mit verstellbaren Klingen und Spaltmesser patentiren (D. R. P.). — Goller[2]) beschreibt die in Oesterreich sehr beliebten Königsfelder Schnitzelmesser. Dieselben liefern dreieckige Rübenschnitzel, welche ihrer Form wegen in den Diffuseuren ein Festsetzen und Verballen verhindern und durch ihre grosse Oberfläche eine vorzügliche Auslaugung gestatten. — J. F. Lehnartz[3]) erhielt ein Patent (D. R. P. Nr. 5253) auf ein Diffusions-Schnitzelmesser. Dieselben bestehen im Wesentlichen aus einer gerippten Stahlplatte von mässiger Stärke (etwa 4 bis 6 Millim.), deren Rippen, hochstehende Schneiden bildend, nach der einen Seite sowohl schmäler als auch niedriger werdend, in die Ebene der Platte verlaufen, während sie nach der

1) W. Arndt, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 4 p. 50; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 3 p. 240.

2) Goller, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 3 p. 242.

3) J. F. Lehnartz, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 23 p. 387.

anderen Seite höher und auch etwas breiter werdend bis an das Ende der Platte gelangen und dort die etwaige Höhe der zu erzielenden Schnitzel erlangen. Ein Flachmesser ist mit seiner Schneide dem so gerippt gestalteten Körper gegenüber im Schnitzelkasten angebracht, so dass die scharfe Kante des Flachmessers beinahe die obersten Ecken der hochstehenden Rippen des Rippenkörpers berührt und die obere Fläche des Flachmessers die ungefähre Fortsetzung der von den Oberkanten der Rippen gebildeten Ebene bildet. — Fr. Broul[1]) zeigt durch eine Reihe von Versuchen den Einfluss der Form der Schnitte auf den Verlauf der Arbeit und dass bei der Herstellung der Rübenschnitzel den Goller'schen Messern der Vorzug gebühre. —

R. Bergreen[2]) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 7222) auf ein Verfahren zur Entfernung der die osmotische Thätigkeit beeinträchtigenden Gasarten aus den Zellen der Rübenschnitzel. Der Hauptinhalt des Patentes ist die Einwirkung von entlastetem Dampf auf die Schnitzel vor dem Einweichen zum Zweck der Coagulirung der Proteïnkörper und der Entfernung von flüchtigen Körpern überhaupt bei einer Temperatur, bei der das Rübenplasma noch nicht weich wird. — Wie O. Knauer[3]) berichtet, sind die früher schon mehrfach beobachteten brennbaren Gase in den Diffuseuren im Winter 1878/79 besonders heftig aufgetreten. In einer Fabrik wurde ein Arbeiter, welcher mit der Lampe einem geöffneten Diffuseur zu nahe kam, in Folge der entstandenen Explosion bis zur Decke der Fabrik geschleudert, worauf er zwischen den Diffuseuren niederfiel und seinen Tod fand. Bei Anwendung von kaltem Wasser zeigte sich kein brennbares Gas, welches aber sofort auftrat, wenn das Wasser 70° warm war. Dehn hat solche Explosionen in der laufenden Campagne zum ersten Mal beobachtet, wodurch ein Arbeiter stark verbrannt wurde. Die Explosion trat nicht ein, als der Diffuseur geöffnet war, sondern erst dann, als der Arbeiter anfing, an den Schnitzeln zu arbeiten. Vorher wurden die Apparate mit der gewöhnlichen Oellampe abgeleuchtet, um zu sehen, ob der Kohlensäuregehalt der Luft nicht derart war, um für den Arbeiter Schaden zu befürchten. Die Diffuseure waren auch längere Zeit geöffnet, und erst als der Arbeiter anfing, die Schnitzeln aufzuschaufeln, erfolgte die Explosion. Das Wasser kann nicht die Ursache sein, denn es ist so rein, wie es nur irgendwo zur Diffusion verwendet werden kann und nur 10° warm. Von einer in den

---

1) Fr. Broul, Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 III Nr. 6 p. 427.

2) R. Bergreen, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 Nr. 15 p. 223; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr 11 p. 863.

3) O. Knauer, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 p. 71; Dingl. Journ. 234 p. 380.

Schnitzeln vor sich gehenden Gährung scheint hier keine Rede sein zu können. Wahrscheinlich hängt diese Gasentwickelung mit der Verarbeitung nicht völlig reifer Rüben zusammen; völlig aufgeklärt kann die Ursache derselben nur durch sorgfältige Analyse der betreffenden Gase werden. —

Ueber die in neuerer Zeit aufgetauchten Schnitzelpressen von Bergreen, Rudolph u. Co. u. A. liefert Dingl. Journ.[1]) eine Schilderung. — G. Lustig[2]) macht den Vorschlag, die Auslaugung der Schnitzel in einem continuirlichen Diffusionsapparate vorzunehmen. Durch ein U-förmig gebogenes doppelwandiges Rohr bewegen sich die durch Gleitstangen geführten Siebe, welche an der durch die Scheiben bewegten und in entsprechender Spannung erhaltenen Kette befestigt sind. Die Anwärmung des Saftes geschieht durch den in die Zwischenräume der Wände eingeführten Dampf. Die Rübenschnitte aus der Schnitzelmaschine fallen nun durch das offene Mannloch in die Zwischenräume der sich langsam nach unten bewegenden Siebe und tauchen in den stehenden warmen Saft ein. Beim Austritt aus dem anderen Ende der Röhre werden die Schnitzel aus dem Wasser herausgehoben und durch die Siebe in die Rinne fallen gelassen, von der aus sie zur Schnitzelpresse gelangen. Das zufliessende Wasser geht den Schnitzeln entgegen und gelangt dann zur Saturation. Bei Stillständen, wo der Saftabzug eine Unterbrechung erleidet, wird die Bewegung der Schnitzelmaschine und Kette eingestellt und das Mannloch geschlossen, damit der Saft in der Röhre sich mit dem Wasser ausgleichen könne. Bei wieder aufgenommenem Saftabzug fliesst zuerst der concentrirte Saft ab, nachdem derselbe dort keinem Widerstand der Schnitte begegnet, und kann die regelmässige Arbeit wieder aufgenommen werden, sobald der Saftspiegel unter das Mannloch gesunken ist. Die inzwischen erschöpften Schnitte werden dann durch beschleunigte Bewegung der Siebe entsprechend schneller herausgeschafft. Soll der Apparat ganz abgestellt werden, so wird abgesüsst, der unbrauchbare Rest des Absüsswassers abgelassen, während die wieder in Bewegung gesetzten Siebe alle Schnitte herausschaffen. — Fr. Anthon[3]) suchte durch Abänderung der Form eine Verbesserung der Diffusionsgefässe herbeizuführen. —

Eine continuirliche Presse construirte A. Dujardin[4]). Diese Presse ist von ausserordentlicher Einfachheit, sie ist ein Walzwerk mit zwei als Filter dienenden Cylindern. Vier, auf einem gusseisernen Tische befestigte Wände schliessen diese beiden Cylinder

---

1) Dingl. Journ. 234 p. 382.

2) G. Lustig, Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 p. 293; Dingl. Journ. 234 p. 378.

3) Fr. Anthon, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 3 p. 249.

4) A. Dujardin, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 11 p. 173.

kastenförmig ein. Das durch eine Druckpumpe unter die beiden Cylinder geführte Reibsel geht zwischen diesen hindurch, der ausgepresste Saft tritt in das Innere derselben, während der Pressrückstand von der Berührungsstelle beider Walzen ab weiter nach oben und über die eine Seite des Kastens hinweg aus der Presse hinaus geschafft wird. Eine Schnecke ohne Ende, welche in auf den Walzenaxen sitzende Schneckenräder eingreift, setzt die Walzen in Bewegung und vervollständigt den ganzen Apparat, dessen Construktion eine durchaus kräftige und sorgfältigst durchgeführte genannt werden muss. Der von der Pumpe auf das Reibsel ausgeübte Druck spielt bei den continuirlichen Pressen eine wichtige Rolle; er muss zwar kräftig wirken, darf jedoch den Rübenbrei nicht zu schnell durch die Walzen hindurchjagen, da derselbe sie andernfalls noch feucht verlassen würde. Diesem nachtheiligen Uebelstand vorzubeugen, wendet Dujardin mit Erfolg eine über dem oberen Theil beider Walzen befindliche feste Decke an, welche den aus dem Walzwerk austretenden Pressrückstand so lange in comprimirtem Zustande erhält, bis derselbe, unter jener Decke sich fortschiebend, aus der Presse herausfällt. Diese den Pressrückstand nach dem Verlassen der Walzen unter Druck zusammenhaltende Führung ist Dujardin schon früher patentirt worden; er wendete sie zuerst bei seinen continuirlichen Pressen mit nur einem Cylinder an, welche, da die neuen Pressen erst gegen das Ende der Campagne fertig wurden, während der ganzen Campagne gleichfalls in der Eingangs genannten Zuckerfabrik von Belin in Betrieb waren. Die den Umfang der beiden Presswalzen bildenden Siebe bestehen aus 2 Millim. dickem Messingblech. Die in dasselbe hineingearbeiteten feinen Löcher sind nur bis zu einer Tiefe der Blechdicke von etwa $^2/_3$ Millim. cylindrisch; dann erweitern sie sich trichterförmig bis zu $1^1/_3$ Millim. nach dem Innern der Walzen hin. Es kann sich demnach bei dieser Form der Löcher das Blech um die genannte Grösse von $^2/_3$ Millim. abnutzen, ohne dass sich die Löcher hierdurch vergrössern; andererseits bieten die sich nach Innen erweiternden Löcher jede Gewähr gegen ein Verengen oder gar gegen ein Verstopfen. Die Maschinen, welche Dujardin zum Lochen der Bleche anwendet, gestatten ausserdem, die einzelnen Löcher so dicht neben einander zu stossen, wie man solches bis jetzt nie durch Lochung erreichen konnte. Bei der vorliegenden Presse ist auch eine neue Art des Abschlusses zwischen den Walzenenden und den Wänden des diese einschliessenden Kastens zur Ausführung gebracht. Jede Walze besitzt nämlich dicht vor ihrem Ende eine eingedrehte Rinne, und es legen sich in diese Nuthen ringförmige Vorsprünge einer gegen die Kastenwände befestigten runden Platte. Der betreffende Eingriff ist indess kein dicht schliessender, sondern es bleibt noch zwischen den eingedrehten Nuthen und den in diese eingreifenden Ringen ein geringer Zwischenraum, welcher sich während der Arbeit mit Rübenbrei anfüllt. Es wird durch diese Art der Dichtung, welche einen vollständigen Abschluss herbeiführen soll, jener grosse Betrag an Reibungsarbeit erspart, welcher

durch die sonst üblichen Verschlüsse an diesen Stellen nutzloser Weise aufgewendet werden muss. — Gustav Nägler[1]) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 6403) auf ein combinirtes Diffusions- und Pressverfahren. Die Vortheile dieses Verfahrens, bezüglich dessen Beschreibung auf die Patentschrift verwiesen sei, zur Saftgewinnung sind: 1) Der Anschaffungspreis ist halb so viel wie der einer Diffusionsbatterie und deren Betrieb. 2) Es findet ein geringer Wasserverbrauch statt. 3) Die Aufsicht und Bedienung ist fast gleich Null, was einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Arbeitslöhne der Zuckerfabriken macht. 4) Die verbrauchten Schnitzel sind fertig zur Abfuhr und bedürfen keiner Nachpressung. 5) Der producirte Saft ist vollständig von der äusseren atmosphärischen Luft getrennt, und wird hierdurch kein schädlicher Einfluss veranlasst. Schliesslich verarbeitet der Apparat die Schnitzel schnell und ist der Zuckergehalt des Saftes, wie die Versuche ergaben, sehr zufriedenstellend befunden worden. —

F. Desor[2]) lieferte Beiträge zur Kenntniss der Wirkung des Aetzkalkes auf Zuckerlösungen und auf Rübenrohsäfte. Aus seinen interessanten Versuchen ergeben sich vorläufig folgende Thatsachen: a) Der Kalk hat, indem er sich mit dem in einer Flüssigkeit enthaltenen Zucker verbindet, die Fähigkeit, dessen Drehungsvermögen zu verringern; b) es scheint sich von drei bekannten Kalksaccharaten bei gewöhnlicher Temperatur zuerst vorzugsweise das eine zu bilden, während dann bei weiterem Kalkzusatz auch das eine oder vielleicht die beiden anderen neben einander entstehen; c) wirkt der Aetzkalk bei Siedhitze auf zuckerhaltige Flüssigkeiten ein, so ist seine Einwirkung eine im Allgemeinen energischere. Doch tritt ein Punkt ein, wo dieselbe vor und nach dem Sieden dieselbe bleibt; d) Neutralisation der mit Kalk versetzten Zuckerlösungen mit Essigsäure hebt die Wirkung desselben auch bei Zusatz grösserer Mengen vollständig auf; e) es lässt sich aus den vorhergehenden Versuchen zwischen der zugesetzten Kalkmenge und der Abnahme des Drehungsvermögens kein rationelles Verhältniss aufstellen; f) in Rübenrohsäften scheint sich diese Wirkung des Kalkes seltsamer Weise in bedeutend stärkerem Maasse geltend zu machen als in reinen Zuckerlösungen. — Fr. O. Kundrat[3]) bespricht die sogenannte trockene Scheidung, d. h. die Scheidung mit Aetzkalk in Stärke und die Umgehung dabei eintretender Caramelisation. —

---

1) Gustav Nägler, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 18 p. 265.

2) F. Desor, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 12 p. 934.

3) Fr. O. Kundrat, Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 III Nr. 6 p. 423.

Gust. Löwig und Fr. Löwig[1]) liessen sich ein Verfahren zur Reinigung von Thonerde, welche in der Zuckerfabrikation (oder sonst zur Klärung von Flüssigkeiten benutzt worden ist, und zur Gewinnung der in ihr enthaltenen Stoffe) patentiren (D. R. P. Nr. 6713 v. 13. Oct. 1878)[2]). Nachdem es möglich geworden ist, die colloidale Thonerde (vergl. Seite 474) im Grossen darzustellen und die mit ihr vorgenommenen Versuche zur Klärung von Zuckersäften und anderen Flüssigkeiten ihre Verwendbarkeit dargethan haben, ist es ein dringendes Bedürfniss geworden, auch Verfahren zu besitzen, nach denen man die zur Klärung angewendete Thonerde wieder von den durch sie aufgenommenen Stoffen, welche meistens organischer Natur sind, befreien kann. Da sich die Umarbeitung der Thonerde noch billiger als ihre erste Darstellung gestalten lässt, so ist damit ihrer Einführung in allen denjenigen Industrien, in welchen sie zur Klärung von Flüssigkeiten benutzt werden kann, bedeutend vorgearbeitet. Durch folgende Methoden der Umarbeitung solcher Thonerde wird ihre Wiederverwerthung und die Nutzbarmachung der durch sie aufgenommenen Stoffe ermöglicht, indem bei denselben hauptsächlich vermieden wird, die Thonerde in einen in Säure schwer löslichen Zustand überzuführen.

1) *Behandlung der Thonerde mit Kalk oder kohlensaurem Kalk.* Man mischt die Thonerde mit gemahlenem Kalk oder Kalkmilch, am besten in dem Verhältniss, dass auf 1 Aequivalent Thonerde 1 Aequivalent Kalk kommt, wodurch sich Kalkaluminat bildet. Diese Masse erhitzt man nach erfolgter Trocknung, wodurch alle organischen Substanzen zerstört werden, indem sich zunächst Kohlenstoff abscheidet. Unterwirft man die Masse hierauf unter Zutritt von Luft einer Glühung, so wird auch der Kohlenstoff beseitigt; doch ist dies nicht nöthig, weil man nach der folgenden Auflösung des Thonerdekalks entweder den Kohlenstoff vor der Fällung der Thonerde durch Filtration oder auf andere bekannte Weise beseitigen oder die Thonerde, da die erhaltene Kohle für Klärungszwecke meistens eher förderlich als schädlich ist, mit der Kohle vermischt darstellen und verwenden kann. Enthält der zur Verarbeitung kommende Thonerdeschlamm Stickstoff, so lässt sich mit diesem Process die Gewinnung von Ammoniak sehr gut verbinden. Die Lösung des Aluminates, sowie die Fällung der Thonerde aus demselben wird nach bereits bekannten Weisen vorgenommen. Man kann an Stelle der alkalischen Erden auch deren kohlensaure Salze anwenden, indem, wie bekannt, durch Glühung von Thonerde mit denselben Aluminate gebildet und hierbei ebenfalls die organischen Substanzen zerstört werden. Ebenso lassen sich durch Glühen der Thonerde mit

---

1) Gust. Löwig und Fr. Löwig, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 9 p. 909; Dingl. Journ. 234 p. 77; Chem. Zeit. 1879 Nr. 23 p. 391; 33 p. 463; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 195; 8 p. 285; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 9 p. 132.

2) Jahresbericht 1878 p. 793.

Alkalien und alkalischen Salzen, indem man gleichzeitig alkalische Aluminate bildet, die organischen Stoffe zerstören. Zur ferneren Darstellung der Thonerde benutzt man sodann schon früher beschriebene Verfahren.

2) *Behandlung der Thonerde mit Chloriden.* Da, wie bekannt, die Salzsäure zersetzend auf eine Reihe organischer Stoffe einwirkt, wenn man sie durch Wärme entweder aus Verbindungen oder Lösungen zu entweichen zwingt, so kann man durch Vermischen der verunreinigten Thonerde mit Chlormagnesium und darauf folgendes Erhitzen in der Thonerde enthaltene organische Sustanzen zerstören, indem sich hierbei Salzsäure entwickelt und Magnesiumaluminat bildet. Am besten wendet man hierzu den Thonerdeschlamm ohne vorherige Trocknung an, mischt ihn mit Chlormagnesium und erwärmt die Mischung. Die entweichende Salzsäure wird in bekannter Weise in Condensationsgefässen gesammelt und kann später zur Lösung des gebildeten Magnesiumaluminates dienen. Wird die Glühung der Masse so lange fortgesetzt, bis aller Kohlenstoff oxydirt ist, so erhält man ein von organischen Substanzen vollkommen freies Aluminat; doch ist dies aus den unter 1. genannten Gründen nicht nothwendig. Die Abscheidung der Thonerde aus dem Aluminat geschieht wieder auf bekannte Weise.

3) *Behandlung der Thonerde mit Säuren.* Die Thonerde kann man aber auch zur Beseitigung von Beimischungen in Salzsäure auflösen. Bei Anwendung dieser Säure empfiehlt es sich, eine möglichst basische Lösung der Thonerde darzustellen, um nicht unnöthig viel Salzsäure zu verbrauchen. Hat man sämmtliche Thonerde in der Säure gelöst, so kann man durch Filtration oder auf sonst bekannte Weise zunächst alle nicht in Lösung gegangenen fremden Stoffe (z. B. die eiweissartigen Körper aus den zuckerhaltigen Pflanzensäften) gewinnen. Manche Stoffe, welche auf diese Weise nicht von der Lösung der Thonerde getrennt werden können, sondern in derselben gelöst bleiben, lassen sich durch Zuführung eines Ueberschusses von Thonerde zu derselben oder durch Ausfällen eines Theiles der in Lösung gegangenen Thonerde und darauf folgende Filtration oder andere mechanische Abscheidungsarten abscheiden, indem sie so von der ungelösten Thonerde zurückgehalten werden. Wenn die nach obigem Verfahren erhaltene Lösung nicht geeignet ist, bei Fällung der Thonerde ein für die feinere Verwendung genügend reines Produkt zu geben, oder wenn es überhaupt vorgezogen werden sollte, die oben beschriebene Abscheidung der Beimischung zu vermeiden, so wird durch Eindampfen der Chloraluminiumlösung Salzsäure so lange abdestillirt, bis die Zerstörung der organischen Substanzen genügend vollkommen ist. Hierbei ist natürlich hauptsächlich darauf zu sehen, dass nicht nach erfolgtem Eintrocknen durch zu heftiges Glühen unlösliche Thonerde sich bildet, was sich durch Anwendung eines Ueberschusses von Salzsäure erreichen lässt, indem man nicht eine gesättigte, sondern mehr saure Lösung von Thonerde in Salzsäure darstellt, oder bei beginnendem Eintrocknen wieder

Salzsäure zur Masse hinzufügt. Hierauf wird die Thonerde, wie es unter 1. angegeben wurde, entweder nach oder ohne vorangegangene Abscheidung der Kohle aus ihrer Lösung auf bekannte Weis ausgefällt.

4) *Combination von 2 mit 3.* Da man bei Darstellung von Aluminaten aus den Chloriden immer wieder, abgesehen von Verlusten, die entsprechenden Quantitäten Salzsäure enthält, welche zur Lösung der Aluminate nöthig sind, so gestaltet sich die Darstellung der Thonerde aus Aluminaten, welche aus Chloriden gewonnen wurden, mit Rücksicht auf den Salzsäureverbrauch nicht ungünstiger, als die alleinige Lösung der Thonerde nach dem Verfahren Nr. 3; die Bildung von Aluminaten bietet gegenüber letzterem Verfahren den Vortheil, dass man hierbei eine möglichst vollkommene Zerstörung der organischen Substanzen in vielen Fällen schneller erreicht und auch weniger befürchten muss, in Säuren unlösliche Thonerde zu bilden. Durch Combination der unter 2. und 3. angegebenen Verfahren kann man nun derart operiren, dass man die Thonerde erst in Salzsäure löst, um gewisse organische Stoffe zu beseitigen und hierauf die Lösung mit Chlormagnesium mischt und durch Abdampfen und Glühen das Magnesiumaluminat darstellt, wobei sowol aus dem Chloraluminium wie aus dem Chlormagnesium Salzsäure erhalten wird. Aus den erhaltenen Aluminaten wird wieder, wie bekannt, die Thonerde dargestellt.

5) *Combination von 1., 2 und 3.* Auch die gleichzeitige Anwendung der unter 1. und 2. angegebenen Methoden, besonders aber der unter 1. und 3. beschriebenen, ist sehr gut durchführbar, wobei man jedoch entweder nur einen Theil der zur Lösung nöthigen Salzsäure oder nur einen Theil der bei der Lösung der Thonerde abfiltrirbaren fremden Stoffe unzersetzt gewinnen kann.

6) *Behandlung der Thonerde mit kaustischen Alkalien.* Die colloidale Thonerde wird ausserordentlich leicht in kaustischen Alkalien gelöst und kann hierbei ebenfalls ein Theil der von der Thonerde aufgenommenen fremden Stoffe, welche in kaustischen Alkalien nicht löslich sind, oder auf sonstige bekannte Weise abgeschieden werden. Aus der Lösung des alkalischen Aluminates kann man die Thonerde als Aluminat der alkalischen Erden ausfällen, wobei im kaustischen Alkali ein Theil organischer Substanzen gelöst bleibt, oder man dampft die Lösung des alkalischen Aluminates ab und zerstört durch Glühen die in ihm befindlichen organischen Stoffe, löst hierauf wieder auf und fällt jetzt erst Thonerde als Aluminat der Erden. Die Anwendung der kaustischen Alkalien kann den Zweck haben, die Thonerde von etwa aufgenommenen Mengen Eisenoxyd zu befreien, indem entweder bei Lösung der Thonerde im kaustischen Alkali oder bei dem Auflösen des alkalischen Aluminates das Eisenoxyd abgeschieden wird. Sodann kann damit beabsichtigt werden, Stoffe aus der Thonerde zu gewinnen, welche durch Anwendung von Säuren eine zu vermeidende Aenderung erleiden würden. Auch dieses Verfahren lässt sich mit dem früher angegebenen auf mannigfache Weise combiniren.

7) *Verwerthung der in der Thonerde enthaltenen fremden Stoffe.* Die beste Verwerthung dieser Stoffe ermöglichen die unter 3. und 4. erwähnten Arten der Behandlung der Thonerde, indem man durch sie den grössten Theil der fremden Stoffe (besonders auch die eiweissartigen) gewinnen und sie ausser zu Düngzwecken als Material zur Fabrikation anderer Produkte benutzen kann. Ganz besonders dürfte auf diese Weise eine nicht unbedeutende Menge passenden Materials zur Fabrikation von Ammoniak gewonnen werden. Die Patentansprüche erstrecken sich mithin auf: 1) Beseitigung der von der Thonerde aufgenommenen fremden Stoffe durch Glühen bei Umwandlung der Thonerde in Aluminate. 2) Beseitigung derselben Stoffe durch Behandlung der Thonerde in der Wärme mit Chloriden und Salzsäure. 3) Beseitigung und Gewinnung derselben Stoffe durch Auflösen der Thonerde in Salzsäure oder kaustischen Alkalien. 4) Beseitigung und Gewinnung der fremden Stoffe durch Combination obiger Verfahren. —

Hulwa[1]) äussert sich über Löwig's Verfahren der Anwendung der Thonerde zur Scheidung und Reinigung des Rübensaftes[2]) dahin, dass die Thonerde allerdings „eine ausserordentliche Reinigung des Saftes bewirken könne". Brendel[3]) sagt über das nämliche Verfahren auf Grund in Bauerwitz angestellter Versuche, „dass der richtige Weg zur rentablen Anwendung der Thonerde in grösseren Fabriken noch nicht gefunden ist". Man habe mit so grossen Massen Thonerde zu rechnen, dass man dieselben in der Campagne nicht bezwingen könne. (Auf 4000 Ctr. Rüben müssen 1200 Ctr. Thonerde angewendet werden, wovon 800 Ctr. Schlamm resultiren!) Ohne Kalk schlagen auch die Säfte leicht um und sind ohne Filtration zu unrein durch suspendirte Stoffe. Ueber die *Regeneration der Thonerde* aus dem Scheideschlamm, welche durch Calciniren des getrockneten Schlammes, Auslaugen desselben mit Salzsäure, Fällen mit Kalk etc. erfolgt, verbreiten sich Hefter und Fuchs[4]). — Hefter und Brendel[5]) sprechen sich für das Löwig'sche Verfahren der Scheidung aus und heben insbesondere hervor, dass die Regeneration des Thonerde-Scheideschlammes gegenwärtig weit wohlfeiler ausgeführt werden könne wie früher. (Nichtsdestoweniger ist das genannte Verfahren noch immer im Versuchsstadium. d. Red.) —

---

1) Hulwa, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Mai p. 501.

2) Jahresbericht 1878 p. 793, 795 und 797.

3) Brendel, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Mai p. 508.

4) Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Mai p. 501.

5) Hefter und Brendel, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1878 p. 500 und 508; 1879 p. 196.

K. Löwig[1]) beschrieb ein (neues) Verfahren der Darstellung von Zucker aus Rüben- und Rohrsaft und aus Melasse (D. R. P. Nr. 8033). Handelt es sich I. *um Rohsäfte*, so setzt man zu 1000 Th. des frischen Rohsaftes zuerst 2 Th. Kalkmilch und nach einigen Minuten 1,25—1,5 Proc. colloidale Thonerde. Man erwärmt nun langsam bis auf 60—70° und trennt den Saft durch Auspressen von dem dunklen Thonerdeschlamm. Der geringe Zusatz von Kalk soll keine Scheidung bewirken; er hat nur den Zweck, eine Zuckerkalklösung zu erhalten. Durch den Zuckerkalk und unter Mitwirkung der Thonerde werden nun die Säuren der vorhandenen Salze (besonders Kalisalze) als unlösliche Kalksalze gefällt, während die freigewordenen Basen, also wesentlich das Kali, an die Stelle des Kalks treten; der Saft bleibt alkalisch, aber die Alkalinität wird durch Kali bedingt. Gleichzeitig mit der genannten Reaktion nimmt in dem Niederschlage die Thonerde den Ueberschuss von Kalk als Thonerdekalk und sämmtliche in dem Saft vorkommende, sowol gefärbte wie nicht gefärbte organische Nichtzuckerstoffe auf, und man gewinnt nach dem Abpressen einen wasserhellen oder sehr schwach gelblich gefärbten Saft, der seine alkalische Reaktion dem Kali verdankt, und der vollkommen geruchlos ist und einen angenehmen süssen Geschmack besitzt. Sättigt man den alkalischen Saft, aber *nicht* vollständig, mit Kieselfluorwasserstoffsäure, so kann man den grössten Theil des freien Kalis als Kieselfluorkalium fällen, dessen Ausscheidung durch Zusatz einer kleinen Menge colloidaler Thonerde sehr leicht und in kurzer Zeit erfolgt. Steht aber keine Kieselfluorwasserstoffsäure zur Verfügung, so setzt man dem Safte etwas überbasisches Chloraluminium bis zur schwach alkalischen Reaktion zu. Die kleine Menge Thonerde, welche abgeschieden wird, wirkt noch reinigend auf denselben. Der gewonnene Saft ist nun, abgesehen von den noch vorhandenen Salzen und der kleinen Menge Kali als eine fast reine Zuckerlösung zu betrachten und kann ohne weiteres zur Krystallisation abgedampft werden. Lässt man ihn aber vor dem Abdampfen noch durch ein Kohlenfilter gehen, so muss die Kohle, da der Saft weder Kalk noch organische Nichtzuckerstoffe enthält, ihre ganze Wirksamkeit auf die Salze äussern, und die Ausbeute an krystallisirtem Zucker muss in dem Verhältniss der Entsalzung grösser werden. Die Kohle kann, da sie nur wenig in Anspruch genommen wird und keinen Kalk aufzunehmen hat, ohne Anwendung von Salzsäure durch blosses Auslaugen und Ausglühen wiederbelebt werden. Der nach der Filtration erhaltene Saft lieferte Füllmasse, welche im Durchschnitt 85 Proc. krystallisirten Zucker polarisirte. II. *Zuckergewinnung aus Dicksäften.* Da der nach dem jetzt gebräuchlichen Verfahren durch die Kalkscheidung erhaltene Dicksaft ausser Kalk noch viel organische Stoffe enthält, welche durch

1) K. Löwig, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 26 p. 372.

die folgende Filtration nur theilweise entfernt werden und wesentlich die Melassenbildung veranlassen, die colloidale Thonerde aber den Kalk sowie die organischen Nichtzuckerstoffe vollständig dem Dicksafte entzieht, so kann man dem Safte das entsprechende Quantum colloidaler Thonerde zusetzen und hierdurch nicht allein die Saturation und die unangenehme Kalkschlammbildung umgehen, sondern auch nach der Filtration über Kohle eine Füllmasse erhalten, welche der durch die Thonerdescheidung bei Verfahren I. erhaltenen an Reinheit sehr nahe steht. III. *Zuckergewinnung aus Melassen.* Die nach dem jetzigen Verfahren der Zuckergewinnung aus den Rüben erhaltene Melasse enthält ausser Wasser, krystallisirbarem und nicht krystallisirbarem Zucker besonders reichlich Kalisalze und organische, durch Bleizucker oder colloidale Thonerde fällbare Stoffe, welche die Krystallisation des Zuckers verhindern. Zur Entfernung dieser Stoffe wird die Melasse bis zu 40—45° Brix verdünnt und zu derselben im kalten Zustand 1 Proc. Kalk und dann soviel colloidale Thonerde zugesetzt, bis nach dem Erwärmen eine Probe durch Bleizuckerlösung nicht mehr getrübt wird. Die so gereinigte Melasse kann nun durch Filtration über Kohle von einem Theil der Salze befreit werden; sie eignet sich aber besonders zur Osmose, und es lassen sich durch dieselbe die krystallisirbaren Salze, wenn auch mit einigem Zuckerverlust, fast vollständig entziehen. Nach dem Verdampfen wird ein sehr wenig gefärbter, geruchloser Syrup von angenehm süssem Geschmack gewonnen, aus welchem nach längerem Stehen reichlich Zucker auskrystallisirt. IV. *Reinigung des schwarzen Osmosezuckers.* Man löst 100 Th. des schwarzen Osmosezuckers in 200 Th. Wasser und setzt dem erhaltenen Klärsel, da derselbe meistens reich an Invertzucker ist, zuerst 1,5 Proc. Kalk und hierauf zur Entfernung der vorhandenen organischen Stoffe die erforderliche Menge colloidaler Thonerde hinzu. Die ausgepresste schwach gelb gefärbte Lösung liefert nach der Filtration über Kohle vollkommen weissen Zucker. In gleicher Weise verfährt man bei der Reinigung der dunklen Nachprodukte. —

J. William Decastro[1]) (in New-York) verwendet Zinknitrat zum Klären und Entfärben in der Raffination (D. R. P. Nr. 7125). Wir referiren nach der Patentschrift, da bei der Unklarheit der Beschreibung, insbesondere des stattfindenden chemischen Processes ein Urtheil über den Werth des Verfahrens sich absolut nicht bilden lässt. Patentinhaber schickt voraus, dass seine Methode sich auf die Benützung der Eigenthümlichkeit solcher organischen Substanzen stütze, welche aufgelöste salpetersaure Salze in salpetrigsaure Salze umzuwandeln und die letzteren vollständig zu zersetzen vermögen.

---

1) J. William Decastro, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 22 p. 314; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 12 p. 947; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2109.

Er benutze „demnach" eine alkalische Base, welche durch Zersetzung des Nitrats freiwerdend *in statu nascenti* die in den zuckerhaltigen Lösungen enthaltenen Farbstoffe aufnimmt; gleichzeitig werden Nitrate benutzt, um die eiweisshaltigen Substanzen, sei es in den frisch gewonnenen Zuckersäften, sei es in den einer Klärung zu unterziehenden Zuckersäften, zu coaguliren; das heisst, während die eiweisshaltigen Substanzen das Nitrat zu zersetzen vermögen, besitzt das Nitrat andererseits die Eigenthümlichkeit, die eiweisshaltigen Stoffe zu coaguliren, welche entweder schon in den frisch gewonnenen Zuckersäften enthalten sind, oder zu dem Zwecke der Reaktion den Zuckersäften hinzugefügt sind. Es sei daher klar (? d. Red.), dass die Klärung in jeder Operation vollkommen und der Saft frei von Unreinigkeiten wird und speciell die Färbung der Zuckersäfte während der Verdampfung vermieden wird. In Verbindung mit der Anwendung von Nitraten jeder Art und eiweisshaltigen Substanzen können Erdalkalien oder die Sulfüre der Alkalien oder alkalischen Erden mit Vortheil benützt werden. Das Wesen der Operation des Klärens oder Reinigens der zuckerhaltigen Flüssigkeiten besteht nun darin, die Unreinigkeiten zu entfernen, und auch zugleich den grössten Theil der färbenden Substanzen zu beseitigen. Bei der Behandlung derjenigen Arten von rohem Zucker, welche noch färbende Substanzen enthalten, wird der rohe Zucker in Wasser aufgelöst bis zu einer Dichtigkeit von 30° B., wie man dies gewöhnlich in Zuckerraffinerien thut, und die Auflösung in Klärungspfannen, Behälter oder Kästen gebracht. Dann prüft man mittelst Lackmuspapier, ob die Auflösung sauer reagirt. Ist dies der Fall, so kann die Lösung durch Kalkmilch oder andere passende Alkalien neutralisirt oder etwas alkalisch gemacht werden. Hierauf wird eine gewisse Quantität Zinknitrat zugefügt, welches etwas neutral reagirt; die Menge des zuzusetzenden Salzes hängt von der Menge der in der Lösung enthaltenen eiweisshaltigen und färbenden Substanzen ab. Im Allgemeinen kann man ungefähr ein Zehntel (0,1 Proc.) eines Procentes des Gewichtes an festem Zucker hinzufügen, das in der Zuckerlösung enthalten ist. Die Lösung wird nun tüchtig umgerührt und Blut oder Albumin zugesetzt. Hierauf erhitzt man bis zum Siedepunkte, während dessen die Nitrate zersetzt werden und die Coagulirung der Eiweisssubstanzen vor sich geht, während gleichzeitig das unlösliche Zinkoxyd einen grösseren Theil der färbenden Substanzen aufgenommen hat und vom coagulirten Eiweiss festgehalten wird. Das Resultat ist eine helle, klare und kräftig entfärbte Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage leicht durch mechanische Filtrirung getrennt werden kann. Nach dieser mechanischen Filtrirung wird die Lösung durch Knochenkohle filtrirt, welche die letzten Spuren von färbenden Substanzen und anderen erdigen oder unorganischen Unreinigkeiten entfernt. Hierauf wird die Flüssigkeit in der Vacuumpfanne oder auf andere Weise eingedampft und nach der Krystallisation in Centrifugen oder Formen gedeckt; das erzeugte Produkt ist ein sehr reiner weisser

und feiner Zucker. Bei der Behandlung von aus Zuckerrohr, Rüben oder anderen zuckerhaltigen Pflanzen gepressten Säften ist folgendes Verfahren einzuschlagen: Der Saft wird auf saure Reaktion geprüft und im Falle er sauer reagirt, so viel Kalkmilch hinzugesetzt, bis er neutral oder schwach alkalisch reagirt; alsdann bringt man eine kleine Menge Nitrat in die Flüssigkeit und zwar vorzugsweise neutrales oder basisch salpetersaures Zink; die aufzuwendende Menge des Zinknitrats kann sehr gering sein und sogar weniger wie 0,1 Proc. der festen in der Lösung enthaltenen Zuckertheile betragen. Die Zuckerlösung wird nun erhitzt; bevor der Siedepunkt erreicht ist, werden die Unreinigkeiten, Eiweisskörper, Stärkesubstanzen etc. coaguliren und in Form von Schaum an die Oberfläche steigen, welcher durch Abschäumen oder auf andere Weise von der klaren Flüssigkeit getrennt wird. Die klare, zuckerhaltige Flüssigkeit wird dann concentrirt, und sollte während der Concentration oder Verdampfung noch irgend welche Coagulirung entstehen, so wird dieselbe vortheilhaft noch einmal abgeschieden. Wenn die Lösung auf ca. 30° B. eingedampft ist, so können die letzten Spuren von färbenden Stoffen sowol als auch anorganische Unreinigkeiten durch Filtration mittelst Thierkohle entfernt werden. Das gewonnene Produkt, mag es nun durch Thierkohle filtrirt sein oder nicht, ist hell und klar und besitzt alle Eigenschaften eines vorzüglichen Produktes. —

Carl Bögel[1]) (in Brieg) nahm ein Patent auf ein Verfahren der Reinigung von Rohzucker oder Zuckerkalk mittelst Glycerin (D. R. P. Nr. 6203). Wasserfreies Glycerin vermag grosse Mengen von Alkalien, alkalischen Erden, sowie von organischen und unorganischen Salzen beider, ferner Farbstoffe und organische Verbindungen zu lösen, ohne Zuckerkalk oder Zucker selbst zu lösen; ist das Glycerin nicht ganz wasserfrei, so löst dasselbe nur eine geringe Menge von letzteren Stoffen auf, was nicht sehr störend auf das Verfahren selbst wirkt. Um Rohzucker oder aus Melasse abgeschiedenen Zuckerkalk mittelst Glycerin zu reinigen, digerirt man diese Stoffe in einem geschlossenen oder offenen Gefässe mit Glycerin derart, dass man das Glycerin einige Male erneuert. Wärme beschleunigt die Arbeit. Aus diesem Grunde sind geschlossene Gefässe vorzuziehen, weil man dann im Stande ist, das bereits einmal gebrauchte Glycerin nochmals durch einfaches Ueberdrücken mittelst hydrostatischen Druckes nach einem zweiten Gefässe zum Digeriren einer zweiten Menge Rohzucker oder Zuckerkalk zu benutzen, und ebenso auch noch ein drittes und viertes Mal, so lange, bis man annehmen kann, dass das Glycerin keine

1) Carl Bögel, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1366; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 3 p. 43; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 III Nr. 6 p. 419; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 8/9 p. 638; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 8 p. 822; Dingl. Journ. 234 p. 342; Industrie-Blätter 1879 Nr. 44 p. 390.

Stoffe mehr aufnimmt. Die Arbeit würde somit sehr der Arbeit bei der Diffusion von Rübenschnitzeln ähneln, nur mit dem Unterschiede, dass statt Rübenschnitzel, hier Rohzucker oder Zuckerkalk zu verarbeiten ist, und dass statt Wasser das Glycerin in der Batterie circulirt mit oder ohne vorhergehendes Erwärmen. Ist nun der Rohzucker oder der Zuckerkalk genügend mittelst Glycerins gereinigt, so kann man mittelst Luftdrucks, sofern man in geschlossenen Gefässen arbeitet, das Glycerin abdrücken, oder wenn man nur mit einem Gefässe arbeitet, einfach ablaufen lassen oder absaugen; oder aber man entfernt das Glycerin dadurch, dass man die Masse in Centrifugen bringt und durch Centrifugiren Zucker oder Zuckerkalk vom Glycerin trennt. Der jetzt vollständig gereinigte Rohzucker wird nun in einem geschlossenen Gefässe durch kurzes Digeriren mit absolutem Alkohol von dem letzten Rest Glycerin, welcher noch den Zuckerkrystallen anhaftet, befreit, und nach dem Abziehen des Alkohols im warmen Luftstrome schnell getrocknet. Hat man Zuckerkalk mittelst Glycerins gereinigt, so ist das Abwaschen mit Alkohol nicht absolut nothwendig, sondern es genügt, wenn man den letzten anhängenden Rest Glycerin mittelst heissen Wassers entfernt (die Temperatur desselben soll womöglich immer 90° C. sein). Sollte hierbei der Zuckerkalk eine dickflüssige Mischung geben, so wird dieselbe einfach durch Schlammfilterpressen mittelst Dampf getrieben, um schnell die Trennung von heissem Wasser und Zuckerkalk zu ermöglichen. Man kann auch direkt aus heisser Lösung gefällten Zuckerkalk dadurch schon etwas reinigen, dass man nach der Fällung des Zuckerkalkes aus heisser Lösung dieser Glycerin zusetzt und nach kurzer Digestion mittelst Schlammfilterpressen den Zuckerkalk von der Lösung trennt; ebenso kann man Rohzucker auch dadurch schon sehr reinigen, dass man denselben mit Glycerin einmaischt und dann die gemaischte Masse in Centrifugen füllt und das Glycerin abschleudert, hierauf schwach mit Dampf nachdeckt. Dieses so beschriebene Verfahren eignet sich, nach dem Patentinhaber, wegen seiner exakten Arbeit nicht nur zum Betriebe im Grossen, sondern vorzüglich zur sogenannten Raffinationswerthbestimmung von Rohzucker und Zuckerkalk, da man durchaus reine Produkte erzielen kann. Der Patentträger erhebt folgende Ansprüche: 1) Anwendung von Glycerin behufs Reinigung von Zucker als solchen im rohen Zustande oder in seinen Verbindungen als Zuckerkalk. 2) Die Elution von Rohzucker und Zuckerkalk mittelst Glycerin, wie beschrieben, und die Anwendung derselben behufs Feststellung des Raffinationswerthes beider. (Merkwürdiger Weise wurde das Glycerin schon einmal im Jahre 1864 von A. Rabe, jedoch zu dem *umgekehrten Zweck* empfohlen, nämlich zur Extraktion des Zuckers aus den Rüben, wobei dasselbe von den Alkalisalzen der Rüben nichts, sondern nur den Zucker lösen sollte. Allerdings wurde damals schon die Glaubwürdigkeit des Herrn Rabe[1])

1) Jahresbericht 1864 p. 388.

stark bezweifelt. Später hat Vogel[1]) zwar das Lösungsvermögen von Glycerin für Zucker (1 Th. Rohzucker in 2,5 Th. Glycerin) Gummi (1 Th.: 3,5 Th. Glycerin) etc. erwiesen, ebenso bekannt ist aber, dass das Glycerin auch ein gutes Lösungsmittel für die verschiedensten Substanzen und Salze ist. Das vorstehende Verfahren ist danach zum Mindesten für den Rohzucker etwas problematisch, abgesehen davon, dass sich mit dem dickflüssigen Glycerin als Lösungsmittel ziemlich umständlich arbeiten lassen wird. D. Red.) —

Duncan und Newlands[2]) liessen sich ein Verfahren der Reinigung von Zucker patentiren (E. P. Nr. 3043 vom 1. August 1878). Roher oder geringwerthiger Zucker, der mehr oder weniger Glycose enthält, wird in einem geschlossenen Gefäss etwa $^1/_4$ Stunde lang mit einer beträchtlichen Menge beinahe siedenden Alkohols (3 Gallonen Alkohol auf 10 Pfd. Zucker) umgerührt. Die alkoholische Lösung wird dann durch Dekantiren, Filtriren oder mittelst einer geschlossenen Centrifuge von der festen Masse getrennt und der Abkühlung überlassen, wobei der grössere Theil der Glycose und der gelösten anderen Stoffe sich abscheidet. Diese alkoholische Lösung wird nun, von dem Niederschlag getrennt, wieder erhitzt und dient zur Reinigung einer neuen Menge von geringwerthigem oder Rohzucker. Nach mehrmaligem derartigen Gebrauche wird der Alkohol destillirt, um denselben vom Wasser und sonstigen Unreinigkeiten zu befreien. Statt Aethylalkohol kann auch Methylalkohol oder eine Mischung beider angewandt werden. Der seines Gehalts an Glycose und anderen Unreinigkeiten beraubte Zucker wird mit oder ohne Wasser in einer Destillirblase so lange erhitzt, bis aller etwa anhängende Alkohol überdestillirt ist. Von dem beim Kühlen der heissen Alkohollösung entstandenen Niederschlag von Glycose etc. wird auch der anhängende Alkohol durch Destillation wiedergewonnen. Der Hauptvortheil des vorliegenden Verfahrens besteht darin, dass durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen derselbe Alkohol ohne Destillation verschiedene Male benutzt werden kann, während früher derselbe nach jeder Operation destillirt werden musste. — *Die Extraktfabrik Braunschweig*[3]) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 5153) auf ein Verfahren der Reinigung von Zuckerfüllmassen und Rohzucker zu Consumzucker durch Auslaugen mittelst concentrirten Alkohols. Das Verfahren bezweckt die Reinigung von eingekochten Zuckerlösungen (Füllmassen) ohne Anwendung von Deckkläre, gesättigter Lösung von Zucker in Wasser, oder Dampfdecke durch Auswaschen der dem Zucker anhaftenden Salze und Nichtzuckerstoffe, mittelst alkoholischer Zuckerlösungen und vollständiger

1) Jahresbericht 1869 p. 344.
2) Duncan und Newlands, Chem. Zeit. 1879 Nr. 35 p. 491.
3) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 2 p. 22.

Verdampfung und Wiedergewinnung des Alkohols und Aethers aus der gereinigten Zuckermasse mittelst gleichmässiger Uebertragung von Wärme in dieselbe, durch Metallplatten, welche in die Zuckermasse eingelegt sind und an ihren Enden mit den erwärmten Wandungen des durch Dampf heizbaren Gefässes in Verbindung stehen, um somit bei Verdampfung unter Ausschluss atmosphärischer Luft die Wiedergewinnung der flüchtigen Deckflüssigkeit zu ermöglichen. Der zu dem neuen Verfahren erforderliche Apparat ist in der Patentschrift abgebildet und ausführlich beschrieben. — Farquhar und Macfarlane[1]) liessen sich ein Verfahren der Raffination des Zuckers (E. P. Nr. 1904 vom 11. Mai 1878) patentiren. Um den Zucker zu reinigen, unterwerfen die Patentinhaber die Zuckerkrystalle, entweder wie sie aus den Krystallpfannen, oder roh gereinigt aus Centrifugen kommen, auf kurze Zeit der Einwirkung eines Stromes von Dampf und Luft unter Pressung, wodurch die Melassen, womit die Zuckerkrystalle überzogen sind, weggeführt werden; zum Trocknen der Zuckerkrystalle lässt man sodann einen Strom von Luft allein hindurchgehen. Man bringt die Zuckerkrystalle in ein Gefäss mit durchlöchertem Boden und lässt dann einen Strom von Dampf und Luft oben in das Gefäss eintreten, der, die Krystalle durchziehend, die Melassen durch den durchlöcherten Boden abführt. Sobald die unten abfliessende Flüssigkeit klar ist, sperrt man den Dampfzutritt ab und lässt Luft hindurchgehen, bis die Krystalle trocken sind. Statt des Dampfes kann man auch Wasser mit dem Luftstrom durch die Krystalle führen. — Stewart[2]) (in Murrysville, U. S.) nahm ein Patent (U. S. P. Nr. 202295) auf eine Mischung zum Klären zuckerhaltiger Flüssigkeiten. 100 Gran Tannin werden in ein Quart weichen Wassers 15 Minuten lang gekocht, worauf man die Flüssigkeit abkühlen lässt. Wenn sie auf 15—20° C. abgekühlt ist, mischt man sie mit 3 Quart frisch bereiteter, flüssiger, schwefliger Säure vom specifischen Gewichte 1,035. Hierzu fügt man bis zur Sättigung Aluminiumhydrat, welches zweckmässig durch Behandeln eines Aluminiumsalzes, wie Alaun, mit einem Alkali oder alkalischen Carbonat erhalten wird, worauf die Mischung zum Gebrauch fertig ist. Man mischt nun ½ Quart dieser Mischung mit je 100 Quart der zuckerhaltigen Flüssigkeit, deren Dichtigkeit 12° B. nicht übersteigen darf, bei einer Temperatur von etwa 82° C., erhitzt dann rasch bis zum Siedepunkt, schliesst die Wärmezufuhr ab und zieht die geklärte Flüssigkeit, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt, von dem letzteren ab. —

A. R. Leeds[3]) glaubt die Ozonbleiche zum Entfärben

1) Farquhar und Macfarlane, Chem. Zeit. 1879 Nr. 19 p. 239.
2) Stewart, Chem. Zeit. 1879 Nr. 19 p. 241.
3) A. R. Leeds, Chemic. News 1879 XL Nr. 1030 p. 86.

der Zuckersäfte anwenden zu können. — Ebert[1]) nahm ein Patent (D. R. P.) auf einen Apparat zur Gewinnung des Zuckers aus dem Saturations-, resp. Scheideschlamm. — A. Gawalovski[2]) (in Brünn) veröffentlichte die Ergebnisse der Analyse der Scheiderückstände (mit besonderer Berücksichtigung der bei der Zuckergewinnung aus Melasse sich ergebenden Schlammpressrückstände). — H. Moisson[3]) macht Mittheilung über die Verwendung des Scheide- und Saturationsschlammes. Von den Rückständen, welche die Zuckerfabrikation liefert, ist der Scheide- und Saturationsschlamm der lästigste; manche Fabriken erhalten davon in einer Campagne 15—20 Millionen Kilogrm. Vielfach bildet derselbe grosse Haufen vor den Fabriken, wo er durch die Zersetzungen, denen er alsbald unterliegt, Veranlassung zu vielfachen Unannehmlichkeiten, zu Klagen der Nachbarschaft, vielleicht auch zu nachtheiligen Einflüssen auf die Arbeit selbst Veranlassung giebt. Mancherlei Vorschläge zur Ausnutzung dieses Schlammes sind gemacht worden, ohne dass aber einer derselben wirklichen Erfolg gehabt hätte; vielleicht verdiente die Wiederdarstellung von gebranntem Kalk oder die Fabrikation von Cement, mittelst eines geeigneten Zusatzes von Thon oder dergleichen, etwas grössere Beachtung. Eine Benutzung im grossen Maassstabe hat der Schlamm nur als Dünger gefunden, doch ist er für kalkreiche Böden eher nachtheilig, da er auf 35 Kalk nur 0,04 Phosphorsäure und 0,35 Stickstoff enthält. Der Verf. hat daher gedacht, man könne durch Verkohlung daraus eine zu mancherlei Zwecken verwendbare schwarze Substanz darstellen. Die Erhitzung müsste so geleitet werden, dass die organischen Stoffe nach ihrer Zersetzung Kohlenstoff hinterliessen. Dieser hat den Vorzug, dass er im allerfeinsten Zustande, wie ein wirklicher chemischer Niederschlag erhalten wird, der, zwischen den Fingern zerdrückt, sich wie Talk oder Seife anfühlt. Versucht man, die Verkohlung in einem grossen Tiegel zu bewirken, so wird die in der Mitte befindliche Masse nicht hinreichend und die am Rande liegende zu stark erhitzt; auch wird bei höherer als der Dunkelrothglühhitze der kohlensaure Kalk zersetzt und die Kohle zugleich oxydirt, so dass nur weisser Kalk übrig bleibt. Man muss also eine andere Einrichtung anwenden und es eignet sich dazu am besten der drehende Ofen von Casalonga. Derselbe besteht aus einem gusseisernen, drehbaren Cylinder, der behufs Austritts des Theers und der Gase eine hohle Axe hat. Der Cylinder macht

1) Ebert, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 6 p. 86; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 8/9 p. 643.

2) A. Gawalovski, Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 Nr. 4 p. 236.

3) H. Moisson, Journ. des fabr. de sucre 1879 XX Nr. 36; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 XVI p. 916; Chem. Centralbl. 1879 p. 697.

nur wenige Umdrehungen in der Minute; der getrocknete Schlamm wird an dem einen Ende eingeführt, am anderen nach der Verkohlung durch eine geeignete Vorrichtung entleert. Die so erhaltene Substanz besteht dann aus einem unfühlbaren Pulver und kleinen, leicht zu zerdrückenden festeren Theilchen; sie wird völlig gepulvert und kann dann als schwarzer Farbstoff verwendet werden. Die Zusammensetzung ist folgende:

Kohlensaurer Kalk	78,500
Phosphorsäure	0,950
Ammoniak	0,168
Eisen und Thonerde	6,509
Kieselerde	3,205
Kohlenstoff	7,500
Unbestimmtes	3,168
	100,000

Der Kohlenstoffgehalt wechselt je nach der Zusammensetzung und namentlich dem Zuckergehalte des Schlammes. Dieser letztere verschwindet gewöhnlich bald durch die eintretende Gährung und es ist daher gut, vor der Verkohlung dem Schlamme etwa 10 Proc. Abfallmelasse zuzufügen; je nach der Grösse dieses Zusatzes wird dann die Schwärze mehr oder weniger schön. Die bei der Verkohlung entwickelten flüchtigen Produkte setzen in Condensatoren ammoniakalisches Wasser und Theer ab, während die Gase in die Feuerung ziehen, wo sie verbrennen und reichlich Wärme erzeugen. Auch der Theer kann hier ebenfalls unter Benutzung eines Deville'schen Rostes gebrannt werden. Die Beendigung der Verkohlung ist leicht an der blauen Flamme zu erkennen, welche auftritt, wenn die Zersetzung anfängt Kohlenoxyd zu liefern. Das Condensationswasser enthält viel kohlensaures Ammon, Ammoniak, andere stickstoffhaltige Verbindungen und etwas Pyridin und Picolin. Um diese Produkte von einander zu trennen, destillirt man die Flüssigkeit mit Natronlösung, sättigt das Destillat mit Salzsäure, dampft ein und erhält so das Chlorammon in Krystallform. Das Uebrige fällt man mit Alkohol, welcher die kohlenstoffhaltigen Chlorhydrate in Lösung behält, die dann durch Kali frei gemacht werden (wörtlich. d. Red). Weitere Untersuchungen dieser Produkte sind durch Etard gemacht worden, sie sind denen ähnlich, welche Vincent aus der Melassenschlempe erhielt. Das Hauptprodukt ist natürlich die Schwärze, welche sich zur Leimfarbe, Oelfarbe und Druckerfarbe eignet. Sie kostet nur 10 Franks die 100 Kilo. Die Darstellung und Benutzung ist höchst einfach. —

Norbert Rillieux[1]) (in Paris) liess sich Veränderungen an Vacuumverdampfapparaten unter Anwendung von mehr als drei Körpern für Zuckersäfte und andere Flüssigkeiten (D. R. P.

1) Norbert Rillieux, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 9 p. 135; III Nr. 16 p. 243; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 3 p. 252.

Nr. 3852 und 7196) patentiren. Das Wesentliche des Inhaltes der Patentschrift ist ein Verdampfapparat (*effet multiple*), der in Bezug auf seine Wirkungsweise den gebräuchlichen Vacuumapparat (*triple effet*) weit übertrifft. Durch Versuche ist der Patentinhaber nun in der Lage, näher angeben zu können, auf welche Weise das Temperaturgefälle in den verschiedenen Körpern am vortheilhaftesten zu vertheilen ist. Er hat ausserdem sein System dadurch weiter ausgebildet, dass er die Verdampfung in mehr als drei Körpern mit der Verkochung des Zuckers, in mehr als drei Körpern zu Raffinationszwecken combinirt. Die Erfahrung hat gezeigt, dass der Unterschied der Temperaturen in einer verdampfenden Flüssigkeit und den sich aus derselben entwickelnden Dämpfen um so grösser ist, je höher die Dichtigkeit der Flüssigkeit ist. Der Unterschied zwischen der Temperatur eines in einem Körper kochenden Dicksaftes und der Temperatur des sich entwickelnden Dampfes ist grösser, als der entsprechende Temperaturunterschied in einem Verdampfapparate, der zur Behandlung von Säften von geringerer Dichtigkeit dient. Dieser Temperaturunterschied beträgt im ersten Falle ungefähr 10,5° C., während er im Verdampfapparat von 1,1 bis 3,6° variirt. Daher kann man in einem vollkommenen Verdampfapparat von mehr als drei Körpern (*effet multiple*) den zum Verkochen bestimmten Körper nicht durch die sich aus den Dünnsäften des oder der letzten Verdampfkörper entwickelnden Dämpfe speisen, weil die letzteren eine zu niedrige Temperatur besitzen. Man muss vielmehr den Dampf einem der vorletzten Körper entnehmen. Dies bildet die erste wesentliche Eigenthümlichkeit des neuen Systems. Bei der Einrichtung eines jeden aus Vacuumverdampf- und Verkochapparaten bestehenden Systems muss man demnach zuerst den Körper der Verdampfbatterie bestimmen, der den Dampf für die Verkochapparate zu liefern hat.

Die Anordnung der Apparate wird ausser durch das angegebene physikalische Gesetz auch durch einen weiteren wichtigen Umstand beeinflusst. In einem Verdampfapparat von mehr als drei Körpern dient der letzte Körper als Condensator für den vorhergehenden Körper und regelt den Gang des Systems. Würde man den letzten Körper als Dicksaftkörper benutzen, während der Dicksaft so dick ist, dass er bei gleicher Temperatur kocht, welche den sich aus dem vorhergehenden Körper entwickelnden Dampf besitzt, so würde dieser Dampf des letzten Körpers nicht mehr condensirt werden und das System würde aufhören, zu funktioniren. Im Gegensatz hierzu wird in dem neuen System der letzte Verdampfkörper, der den Dicksaftkörper nicht speist, immer die Rolle eines allgemeinen Condensators für den ganzen Verdampfapparat spielen. In diesem verbesserten System, welches die Verdampfung und Verkochung in mehr als drei Körpern combinirt, wird sich die letzte Operation nicht allein mit zwei Körpern ausführen lassen, im Gegentheil, sie wird ökonomischer sich gestalten durch die Anwendung von drei, vier, fünf oder mehr Körpern. Da man durch

die Anwendung von vielen Verdampfkörpern es dahin bringt, dass die Zuckersäfte bedeutend mehr concentrirt werden als in den gewöhnlichen Apparaten mit drei Körpern, so kann der Fall eintreten, dass die Säfte am Ende ihrer Verdampfung einen Concentrationsgrad erreichen derart, dass es unmöglich wäre, sie zu filtriren; alsdann bringt Patentinhaber den Saft vor der vollständigen Verdampfung auf die Filter, und zwar bei einem Concentrationsgrade von 18 bis 20° B. In einem Apparat von zehn Körpern wird der Saft beispielsweise zwischen dem siebenten und achten Körper filtrirt. Die Verdampfung der filtrirten Dicksäfte geschieht in den letzten Körpern, deren Inhalt kleiner sein kann als der der ersteren. Auf diese Weise würden in dem Dicksaftkörper, welcher in der Batterie den letzten Platz einnimmt, nur Säfte verdampft von 40° B., welche nur eine geringe Verdampfung erfordern. Dieses Verfahren gestattet die Verdampfung und das Verkochen in mehr als drei Körpern für die verschiedenen Methoden der Zuckergewinnung. In den Zuckerfabriken, wo man vorzieht, grobkörnigen Zucker zu gewinnen, beginnt man das Kochen mit schwachen Dicksäften bei 18°, wie sie aus den Filtern kommen. Hat sich einmal das Korn gebildet, so speist man den Körper mit Dicksaft von 40°, wie er aus dem letzten Verdampfkörper kommt; das Korn wird sich durch den Dicksaft vergrössern. Man verfährt in gleicher Weise, um grobkörnigen Zucker nach der englischen Raffinationsmethode herzustellen. Für die französische Raffinationsmethode, bei der man feinkörnigen Zucker herstellt, wird man den Dicksaftkörper nur mit Dicksaft speisen, der aus dem letzten Verdampfkörper kommt. Wenn man mit Dicksäften arbeitet, welche nicht mehr concentrirt zu werden brauchen, so ist ein Verdampfapparat nicht erforderlich; es genügt alsdann, einen Vacuumapparat zu benutzen mit mehr als drei Körpern. Die Verdampfung und das Verkochen ist um so ökonomischer, je mehr Körper man anwendet; jedoch darf man nicht annehmen, dass deren Anzahl unbegrenzt sei. Patentinhaber hat gefunden, dass ein Verdampfapparat von neun Körpern, combinirt mit einem Vacuumapparat von sieben Körpern, die höchste Grenze bildet; die Hinzufügung eines weiteren Körpers würde eine Ersparniss liefern, welche dem Amortisationsbetrage nicht entspricht. In beifolgender Tabelle (Seite 737) sind einige Resultate angegeben, welche die Vortheile des neuen Systems mit vielen Körpern veranschaulichen. Bezüglich der durch Abbildungen erläuterten Beschreibung der Apparate sei auf die Patentschrift verwiesen. —

A. Kux[1]) (in Berlin) liess sich einen Verdampfapparat für Zuckerlösungen patentiren (D. R. P. Nr. 7166). Die bisher üblichen Verdampfapparate *à double effet* bestehen aus zwei räumlich von einander getrennten Körpern, welche jeder für sich ein abgeschlos-

1) A. Kux, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 13 p. 193.

System	Ersparniss an Brennmaterial gegenüber dem *triple effet*	Vermehrung der Produktionsfähigkeit bei dem gleichen Verbrauch an Brennmaterial wie beim gewöhnlichen *triple effet*
Verdampfung in 3 Körpern Verkochung in 3 Körpern	20 Proc.	24 Proc.
Verdampfung in 4 Körpern Verkochung in 3 Körpern	23 Proc.	29 Proc.
Verdampfung in 5 Körpern Verkochung in 4 Körpern	30 Proc.	42 Proc.
Verdampfung in 9 Körpern Verkochung in 7 Körpern	40 Proc.	
Raffinerie	45—60 Proc.	

senes Ganze bilden, und zwar derartig, dass der aus dem Körper Nr. 1 mittelst der Retourdämpfe der Maschine aus dem Dünnsaft entwickelte Dampf durch eine besondere Rohrleitung in den Körper Nr. 2 geführt wird, wodurch ein bedeutender Wärmeverlust, somit auch eine Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit des Apparates entsteht. Ein fernerer Uebelstand ist in der bisherigen Construktion darin zu finden, dass in derselben für die Circulation des Rübensaftes wenig oder gar nicht gesorgt ist, wodurch bekanntermaassen ein heftiges Aufkochen des Saftes hervorgerufen wird. Dieses Aufkochen verursacht das sogenannte Ueberkochen des Saftes, indem theils unausgebildete Dampfblasen aus dem Safte, theils Safttheilchen selbst mit fortgerissen werden. Die bisher übliche Form und Anordnung der Verdampfapparate *à double effet* macht ausserdem die Herstellung, die Reparatur und die Reinigung derselben deshalb schwierig und umständlich, weil die Rohre, in welchen je nach dem Systeme der Saft bezw. der Dampf circulirt, mit dem Körper fest verbunden und deshalb schwer zugänglich sind. Alle diese Uebelstände sind in dem Verdampfapparat *à double effet* vermieden. Derselbe bietet nach der genauen Beschreibung in der Patentschrift folgende Vortheile dar: 1) In Vereinigung der bisher üblichen getrennten zwei Körper zu einem Ganzen und dadurch resultirende Raumersparniss; 2) bessere Ausnutzung des aus dem Dünnsaft entwickelten Dampfes, sowie direkte Erwärmung des am Boden befindlichen Dicksaftes in dem betreffenden Körper; 3) Verhütung bezw. Beseitigung des Ueberkochens und dadurch herbeigeführten Saftverlustes; 4) in leichterer Reinigung, sowie bequemerer Reparatur; 5) in grösserer Leistungsfähigkeit gegen frühere Construktionen bei gleichem Dampfverbrauch. —

White[1]) (in Lima) liess sich einen Abdampfapparat für Zuckersaft (und andere Flüssigkeiten) mit hierauf bezüglicher Abdampf-Methode patentiren (D. R. P. Nr. 4403). Das Wesentliche des Patentes besteht in der Combination einer Aufnahmepfanne, einer Reihe durch Dampf erhitzter Röhren und einem Auslass-Ventil mit einer Abdampfpfanne, welche einen schräg geneigten Boden und eine Reihe darin so angebrachter, durch Dampf erhitzter Röhren hat, dass dieselben in der oberen Flüssigkeitsschicht von dem geringsten spec. Gewicht ruhen, und welche endlich mit einem Auslassventil versehen ist. Die heisse Flüssigkeit fliesst aus der Aufnahmepfanne in die Abdampfpfanne, wo der am wenigsten dichte, an der Oberfläche befindliche Saft verdampft wird, während sich die dickere Flüssigkeit zu Boden setzt, von wo dieselbe in regulirten Mengen ausgelassen wird. Die Abdampfröhren, die von innen durch Dampf erhitzt werden, liegen nahe der Oberfläche in der zu verdampfenden Flüssigkeit, und zwar ist die Verdampfung eine um so schnellere, je näher die Abdampfröhren der Oberfläche der Flüssigkeit liegen. Während der Abdampfung lässt man langsam den concentrirten Saft am Boden des Gefässes abfliessen. — F. Wellner und H. Jelinek[2]) construirten einen Schnell-Verdampfapparat mit vermehrter Sicherheit gegen Ueberkochen (D. R. P. Nr. 6958). — Lorenz Senger[3]) (in Seesen) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 5660) auf eine Vorrichtung zur getrennten Gewinnung des Condensations- und Brüdenwassers bei den Verdampfapparaten. — A. Gawalovski[4]) schlägt folgendes Mittel zur Zerstörung der Incrustationen in den Safträumen der Verdampfapparate vor. Die Säfte belegen die Innenwandung der Robert'schen Apparate mit einer mehr oder weniger festen Kruste von unreinem oxalsauren Kalke, dem nicht selten beträchtliche Mengen Kalkseife zugesetzt sind. Letztere wird aus dem Kalke der Säfte und dem im Butterhahne nachgezogenen Fette oder Oele gebildet. Im Jahre 1875 hatte der Verf. für die Libesnitzer Zuckerfabrik zwei Beschläge zu untersuchen, deren Analysen hier folgen, welche gleichzeitig ein Bild von der Zusammensetzung dieser Incrustationen geben. Während die eine, aus dem Dampfraume eines alten Birnenrobert herrührend, aus: 48,71 Proc. Kupferoxyd, 45,33 Zinkoxyd, 0,35 Kalk, Spuren Magnesia, 3,60 Wasser und 1,81 Proc. Ammonium, Fett und sonstigen organischen Stoffen bestand, enthielt die Incrustation aus dem Saftraume desselben Kochapparates: 58,61 Proc. oxalsauren Kalk, 0,71 Gyps, 11,70 Wasser,

---

1) White, Chem. Zeit. 1879 Nr. 19 p. 239.

2) F. Wellner und H. Jelinek, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 23 p. 328.

3) Lorenz Senger, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 1 p. 14.

4) A. Gawalovski, Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879; Chem. Centralbl. 1879 p. 473.

7,40 Eisenoxyd, Thonerde und sonstige Mineralstoffe und 22,38 Proc. organische Stoffe. Die qualitative Analyse ergab darin Fett, Kalk, Ammon, dagegen: Zucker und Spuren Farbstoffe. Wird nun diese Incrustation, wie üblich, mit Salzsäure angegriffen, so löst sich dieselbe wol meist. Ist aber Kalkseife vorherrschend, so scheidet die Salzsäure die Fettsäuren aus, letztere decken und schützen den tieferen Beschlag vor den weiteren Einwirkungen der Salzsäure, und diese wirkt nicht vollständig, oder aber wenigstens erst nach reichlicher Anwendung. Der Verf. empfahl einigen bekannten Direktoren nun anfänglich reines übermangansaures Kali in wässeriger Lösung unter Zusatz von Salzsäure. Fr. V. Goller, Direktor von Königsfeld, führte sofort einige Versuche durch, die derart befriedigten, dass er seit zwei Campagnen constant obiges Präparat verwendet. —

Albert Fesca[1]) liess sich Deckvorrichtungen an Centrifugen patentiren (D. R. P. Nr. 4386). Das Wesentliche des Inhaltes des Patentes ist folgendes. Es sind vorhanden: 1) Eine mit einem siebartig durchlöcherten Mantel versehene Deckvorrichtung zu einer Centrifuge, welche erstere in die Centrifugentrommel erst dann eingesetzt werden kann, nachdem sich in letzterer eine feste Zuckerschicht gebildet hat und welche dazu dient, alsdann diese Zuckerschicht durch verschiedene, nach einander in diese Deckvorrichtung eingegossene Deckflüssigkeiten auszudecken, wobei jedoch zu jeder Applicirung einer Deckflüssigkeit die Centrifugentrommel in Stillstand und demnächst wieder in Rotation zu versetzen ist. 2) Eine mit einem siebartig durchlöcherten Mantel versehene Deckvorrichtung zu einer Centrifuge, welche erstere in die Centrifugentrommel erst dann eingesetzt werden kann, nachdem sich in letzterer eine feste Zuckerschicht gebildet hat und welche dazu dient, alsdann diese Zuckerschicht durch verschiedene nach einander in diese Deckvorrichtung eingegossene Deckflüssigkeiten auszudecken, ohne dass hierzu die Centrifuge in Stillstand zu setzen ist. 3) Eine mit einem siebartig durchlöcherten Mantel versehene Deckvorrichtung zu einer Centrifuge, welche erstere, nachdem sie in eine leere Centrifugentrommel eingesetzt worden ist, das Beschicken der letzteren mit einer breiförmigen Zuckerfüllmassen-Ladung und die Bildung einer Zuckerschicht in der Centrifugentrommel aus der eingeladenen Zuckerfüllmasse gestattet, und welche dazu dient, durch verschiedene, in diese Deckvorrichtung nach einander eingegossene Deckflüssigkeiten diese Zuckerschicht auszudecken, ohne dass die Centrifuge ausser Thätigkeit tritt. — C. Louis Strube[2]) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 5035) auf Neuerungen an Apparaten zum Decken des

---

1) Albert Fesca, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 15 p. 243.

2) C. Louis Strube, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 23 p. 389.

Zuckers in Centrifugen; A. Fesca[1]) ein Patent (D. R. P. Nr. 4588) auf eine Dampfdeckvorrichtung an Centrifugen mit Auffangvorrichtung für das Condensationswasser. — Emil Mérijot[2]) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 5721) auf Einsatzformen für die Zuckermasse in Centrifugen. — W. R. Elmenhorst[3]) (in Jersey City, U. S.) liess sich Verbesserungen im Decken von hartem Zucker in der Centrifuge patentiren (D. R. P. Nr. 6716). —

Gefährlichkeit der Centrifugen. Das Direktorium des Vereins für die *Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs*[4]) hat bei den Vereinsmitgliedern eine Umfrage nach den Ursachen der bei Centrifugen vorgekommenen Unglücksfälle gehalten. Es gingen darauf von 285 Zuckerfabriken Antworten ein, die sich auf 2440 zusammen während 22,702 Betriebscampagnen benutzte Centrifugen bezogen. Auf diese 22,702 Einheiten entfallen: 47 Unglücksfälle, welche durch Unvorsichtigkeit bei der Bedienung entstanden sind und Schädigungen an Personen, nicht aber an den Apparaten zur Folge hatten. Auf 1000 in einem Jahr im Betrieb befindlichen Centrifugen entfallen daher 2,07 Unglücksfälle, die ohne Zerstörung der Centrifuge eintraten, und zwar: 0,55 mit tödtlichem Ausgang für den Verletzten, 0,26 Verlust von Gliedern, 1,26 Verwundungen ohne dauernden Schaden an der Gesundheit der Verletzten. Ausserdem wurden 41 Centrifugen durch Platzen der Lauftrommel zerstört, zum Theil verursacht durch Ueberladung derselben. Auf 1000 Centrifugen pro Jahr werden also durch Platzen der Lauftrommel 1,85 Zerstörungen hervorgerufen; davon waren 0,70 Fälle ohne jeden Nachtheil für die Gesundheit von Personen. 0,44 Fälle hatten den Tod je einer Person zur Folge, 0,10 Fälle Verletzungen von dauerndem Nachtheil für die verletzten Personen, und 0,61 Fälle Verletzungen ohne dauernde Nachtheile für die Gesundheit der verletzten Personen. Dieser Nachweis zeigt, dass durch Unvorsichtigkeit bei der Bedienung der Centrifugen mehr Schäden entstehen, als durch deren Zerstörung, soweit solche durch die Centrifugalkraft hervorgerufen wird. Von den 2440 Centrifugen, welche in den oben angegebenen 285 Zuckerfabriken laufen, entfällt jährlich ein Todesfall, und je fünfjährig eine dauernde schwere Körperbeschädigung auf die Zerstörung der Centrifugen, während in Folge von Unvorsichtigkeit bei der Bedienung in drei Jahren je vier Menschen getödtet und zwei Menschen durch Verlust von Gliedern dauernd geschädigt werden. —

---

1) A. Fesca, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 23 p. 403.

2) Emil Mérijot, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 1 p. 12.

3) W. R. Elmenhorst, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 23 p. 327.

4) Nach der Deutschen Industriezeit. 1879 p. 327.

Aug. Drevermann[1]) liess sich eine Fachfilterpresse (Patent: C. Pieper, D. R. P. Nr. 4543) patentiren, die vor den bisher üblichen Filterpressen grosse Vorzüge darbietet. — J. Marzell[2]) schrieb eine Abhandlung über die Vortheile der Anwendung der Filterpressen. —

Fr. Schmalbein[3]) (in Cöln) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 7519) auf ein Verfahren zur Darstellung von Raffinadezucker in Form von Tafeln, Platten etc. — A. Seyferth[4]) erhielt ein Patent (D. R. P. Nr. 3660) auf ein Verfahren zur Darstellung von Zuckerstreifen in Formen. — Eugen Langen[5]) (in Cöln a/Rh.) liess sich ein Verfahren zur Fabrikation von Raffinadezucker mittelst der Centrifuge patentiren. — Al. Herbst[6]) (in Moskau) liess sich ein Verfahren zur Herstellung von quadratischen Zuckerstäben patentiren (D. R. P. Nr. 6721). — Oscar Schulz[7]) (in Halle a/S.) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 5655) auf einen Apparat zur Herstellung von Würfelzucker. — Alb. Fesca[8]) veröffentlichte eine eingehende Abhandlung über die Herstellung von Pilée und gemahlenem Melis mittelst der Centrifuge. — J. W. Klinghammer[9]) liess sich ein Patent (D. R. P. Nr. 5123) ertheilen auf einen Form-Apparat für Zucker (und Entleerung der Form durch hydraulischen Druck). — H. Büssing und H. Tietz[10]) nahmen ein Patent (D. R. P. Nr. 5045) auf eine Kühlvorrichtung an Trockenapparaten für Zucker. —

---

1) Aug. Drevermann, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 10 p. 147; III Nr. 1 p. 5 (vergl. auch Kleemann, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 13 p. 219).

2) J. Marzell, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1009 p. 128.

3) Fr. Schmalbein, Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 20 p. 294.

4) A. Seyferth, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 p. 264.

5) Eugen Langen, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1878 I p. 384; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 12 p. 1054.

6) Al. Herbst, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 1 p. 4.

7) Oscar Schulz, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 4 p. 53.

8) Alb. Fesca, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 5 p. 75.

9) J. W. Klinghammer, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 25 p. 411.

10) H. Büssing und H. Tietz, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 25 p. 411.

c) *Melasse und deren Verarbeitung durch Elution und Osmose.*

Aug. Drevermann[1]) liess sich ein neues Elutionsverfahren[2]) patentiren (D. R. P. Nr. 4778 vom 2. Febr. 1878). Das Elutionsverfahren Scheiblers besitzt, nach der Ansicht des Patentinhabers, in dem Theile, der sich mit der Herstellung seines Ausgangsmateriales, des Melassenrohkalkes, beschäftigt, Mängel, die besonders hervortreten, wenn der Melasserohkalk nach dem Verfahren Seyferth's dargestellt wird. Diese Mängel bestehen darin, dass eine Anzahl der in der Melasse neben dem Zucker sich findenden organischen Nichtzuckerstoffe durch die hohe Temperatur beim Trocknen des Rohsaccharats (nach Scheibler) oder durch die Heftigkeit der Reaktion bei Einwirkung des Aetzkalks auf die Melasse (nach Seyferth), welche letztere die Temperatur bis zu 125 ° C. und unter Umständen darüber sogar bis zur Entzündung der Masse steigert, in ihrer chemischen Natur eine totale Umänderung resp. Spaltung erleiden. Es sind dies namentlich die stickstoffhaltigen Körper, die sich bei dieser Art der Einwirkung des Kalkes in Ammoniak, Trimethylamin etc. einerseits und stickstofffreie resp. stickstoffärmere Säuren andererseits spalten, welche dann als neugebildete Kalksalze in der Rohmasse zurückbleiben, während die Ammoniakbasen sich theilweise verflüchtigen. Diese neugebildeten Kalksalze bleiben wegen ihrer grossen Schwerlöslichkeit bei dem nachherigen Auslaugen mit verdünntem Spiritus alsdann in dem ausgelaugten Zuckerkalk zurück. Wird letzterer nun zum Scheiden von Rübensaft benutzt, so treten diese Kalksalze als solche oder umgewandelt zu Alkalisalzen mit in den Scheidesaft über, um alle Stadien der Verarbeitung desselben zu durchlaufen und sich zuletzt in der resultirenden Melasse namentlich bei Wiederholung der Operation immer mehr anzusammeln. Eine solchergestalt gewonnene Melasse enthält nun nicht allein die ihr schon eigenthümlichen Amide, sondern auch die Spaltungssäuren solcher Amide der Melasse aus früheren Verarbeitungen und es ist klar, dass sich im Laufe wiederholter Operationen diese Spaltungssäuren in dem erzielten, ausgewaschenen Zuckerkalk derart anhäufen, dass von einer vortheilhaften Verwendung desselben zum Scheiden des Rübensaftes dann nicht mehr die Rede sein kann. Diese Mängel zu beseitigen, beziehungsweise das Elutionsverfahren so durchzuführen, dass die organischen Nichtzuckerstoffe als solche in ihrer chemischen Natur unverändert erhalten bleiben, war Endzweck einer Reihe von Versuchen, die zu dem neuen Elutionsverfahren geführt haben. Dasselbe besteht darin, dass der Melasserohkalk nicht erst, wie bei dem älteren Scheib-

1) Jahresbericht 1878 p. 790.

2) Aug. Drevermann, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 9 p. 137; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Mai p. 493; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Juni p. 466.

ler'schen oder dem modificirten sogenannten Scheibler-Seyferth'schen Verfahren auf dem zeitraubenden und kostspieligen Umwege als trockne, poröse Masse bei höherer Temperatur für sich hergestellt zu werden braucht, sondern im feinkörnigen Zustande innerhalb einer alkoholischen, gesättigten Lösung der Salze, sowie Nichtzuckerstoffe der Melasse hergestellt und aus dieser Lösung abfiltrirt und ausgewaschen wird. Es wird zu diesem Behufe bei der neuen Elution in der Weise verfahren: dass eine Auflösung von Melasse in verdünntem Spiritus einem Gemenge von feingepulvertem, frischgebranntem Kalk, der mit einer solchen Menge stärkeren Alkohols durchtränkt ist, dass er mit dem, der Melasse eigenthümlichen Wassergehalte ebenfalls ca. 36procentigen Spiritus bildet in einem mit Rührwerk versehenen, geschlossenen Apparate zusammengebracht und die Mischung so lange im Umrühren erhalten wird, bis die suspendirten Kalkpartikelchen allen Zucker der alkoholischen Flüssigkeit aufgesogen und absorbirt haben, was sich in kurzer Zeit unter sehr mässiger Erwärmung allmälig vollzieht. Die Menge des angewandten Aetzkalks wird so bemessen, dass dreibasischer Zuckerkalk entsteht und ausserdem noch genügend Kalk für die Freimachung der Alkalien der Nichtzuckerverbindungen vorhanden ist. Die vorherige Durchtränkung des Aetzkalkpulvers mit Alkohol ist zweckmässig, damit die Mischung mit der spirituösen Melasselösung ohne Schwierigkeit und namentlich ohne Klumpenbildung verläuft. Nachdem die völlige Bindung des in der Lösung vorhandenen Zuckers durch den Aetzkalk sich unter sehr mässiger Wärmeentwickelung vollzogen hat, wird das Umrühren der Mischung noch einige Zeit fortgesetzt, theils behufs rascherer Erkaltung derselben, theils damit der gebildete Zuckerkalk eine möglichst feinkörnige Beschaffenheit annimmt. Alsdann hat man letzteren in leicht abfiltrirbarer und auswaschbarer Form neben einer gesättigten, alle Nichtzuckerstoffe in Lösung enthaltenden dunkelbraunroth gefärbten Flüssigkeit. Die breiige Masse Zuckerkalk und Nichtzuckerlösung wird nunmehr aus dem, als Montejus funktionirenden Mischgefäss in die Filtrirapparate hineingepresst, als welche sich besonders diejenigen Arten von Filterpressen empfehlen, welche ein Auswaschen der Zuckerkalkkuchen durch Verdrängen der remanenten Lauge mit verdünntem Spiritus direkt in der Presse gestalten und das spirituöse Filtrat resp. die Waschflüssigkeit in geschlossenen Röhren fortführen. Hierbei werden die ersten concentrirten Elutions-Nichtzuckerlaugen besonders aufgefangen, um in bekannten Destillirapparaten behufs Wiedergewinnung des Alkohols abdestillirt zu werden. Die nachfolgenden dünnen Waschlaugen werden dagegen entweder für sich gewonnen und dienen dazu, um neue Melasse darin aufzulösen resp. die remanente Lauge der Kuchen damit zu verdrängen, oder es wird eine Anzahl combinirter Filterpressen, die nach bekannten Principien so angeordnet resp. verbunden sind, dass die Auslaugung nach dem Gegenstromsystem erfolgen muss, zum Auslaugen angewandt, wobei die vollständige Auslaugung in continuirlicher Arbeit mit der geringst möglichen

Menge von Waschflüssigkeit unter Erzielung ausschliesslich hochconcentrirter Nichtzucker-Lösungen bewirkt wird, um abdestillirt zu werden wie oben. — Die nach der Spirituswiedergewinnung in den Destillirapparaten zurückbleibende Nichtzuckerlauge enthält die stickstoffhaltigen Nichtzuckerstoffe wesentlich in unveränderter Zusammensetzung und in grösserer Menge, als die gleichen Rückstände der bisherigen Elution. Dieselben werden als Dünger verwendet und haben als solche einen entsprechenden höheren Düngungswerth, als die ähnlich erhaltenen Laugen der alten Elution. Die bis zu dem gewünschten Grade der Reinheit ausgewaschenen Zuckerkalkmassen der Filterpressen (oder sonstigen geeigneten Filtrirvorrichtungen) werden in passenden Apparaten mit Wasser gemischt und durch Einblasen von Wasserdampf der ihnen noch anhaftende Spiritus abdestillirt. Die hierbei resultirende Zuckerkalkmilch dient alsdann zum Scheiden von Rübensaft in bekannter Weise, oder sie kann auch für sich auf Zucker verarbeitet werden.

Dieser neuen Methode der Elution liegt eine neue Bildungsweise des Zuckerkalks zu Grunde, welche sich vollzieht durch Aufsaugung resp. Absorption des Zuckers der Melasse mittelst kaustischem Kalk in einem Mittel, in welchem der entstehende Zuckerkalk die grösste Differenz der Löslichkeit gegenüber den vorhandenen Nichtzuckerstoffen besitzt, eine Bildungsweise, die bisher noch nirgends beschrieben oder ausgeführt wurde. Selbstverständlich kann zu demselben Zwecke anstatt kaustischen Kalkes auch kaustischer Strontian oder Baryt und anstatt der Mutterflüssigkeit aus verdünntem Spiritus ein zweckmässig ausgemitteltes Gemisch von Holzgeist und Fuselöl oder anderer Lösungsmittel, die eine möglichst grosse Differenz der Lösungsfähigkeit gegenüber einem Saccharate und den Nichtzuckerstoffen besitzen, angewendet werden. Man hat zwar schon früher Mischungen von Kalkhydrat und Melasse mit hochprocentigem Alkohol versetzt und so Zuckerkalkausscheidungen bewirkt; derartige Fällungen ergeben aber stets einen schleimigen, unreinen, schwer filtrirbaren und schwer auswaschbaren, statt feinkörnigen Zuckerkalk. Die Vorzüge der beschriebenen neuen Elution vor der alten sind im Wesentlichen folgende: 1) Vermeidung des zeitraubenden, kostspieligen und erhebliche Verluste an Material bedingenden Umweges der Darstellung von rohem Melassekalk in trockener poröser Beschaffenheit. 2) Raschere und vollkommenere Auslaugung, bedingt durch die feinkörnige Form des Zuckerkalks, sowie durch das Löslichsein und Löslichbleiben der Nichtzuckerstoffe der Melasse von Anfang an. Bei der alten Elution müssen diese Nichtzuckerstoffe erst durch langwierige Berührung mit verdünntem Spiritus aus dem trockenen Melassekalk wieder in Lösung zurückgeführt werden, wobei trotzdem die Auflösung nur eine ungesättigte bleibt und sich nicht erstreckt auf Klumpen und unporöse Partien der Rohmasse, welche vermöge deren Darstellung nach den älteren Elutionsmethoden unvermeidlich stets vorhanden sind. 3) Ein grösseres Rendement und ein

höherer Reinheitsgrad an, durch die neue Elutionsmethode erhaltenem Zuckerkalk resp. Zucker. 4) Wesentliche Vereinfachung der Apparate und dem entsprechende Verringerung des Anlage-Kapitals. 5) Einfachere und billigere Arbeitsmethode, also ratirlich geringere Kosten der maschinellen und manuellen Arbeit. 6) Werthvollerer Dünger als Rückstand. In einem Zusatzpatente (D. R. P. Nr. 4778 v. 8. März 1879) legt der Patentinhaber [1]) noch auf mehrere Punkte Gewicht, die zum Reüssiren des Verfahrens von Wichtigkeit erscheinen. In dem Hauptpatente wurde bereits hervorgehoben, dass bei der dort beschriebenen Herstellung eines basischen Kalksaccharates durch längeres Untermischen einer spirituösen Lösung von Melasse und mit Spiritus angerührten Aetzkalks statt der letzteren Strontian oder Baryt angewendet werden können. Beide bilden den Calciumsaccharaten entsprechende Strontium- und Bariumsaccharate von analogen Eigenschaften, aber von grösserer Schwerlöslichkeit in dem spirituösen Lösungsmittel, so dass deren Anwendung vor der des Kalks in dieser Beziehung einen Vorzug besitzt. Nach Freimachung des Zuckers können Strontian und Baryt regenerirt werden. In dem Hauptpatente ist gleichfalls angeführt, dass die basischen Kalk-, Strontian- oder Barytsaccharate anstatt in einer spirituösen Lösung der Melasse auch in einer solchen, die anstatt Alkohol Holzgeist oder Fuselöl enthält, dargestellt werden können, wobei letztere Körper im Gange der Fabrikation bis auf einen Bruchtheil wiedergewonnen werden können. Die Anwendung dieser beiden genannten Verbindungen kann nicht nur in deren Zustande chemischer Reinheit, sondern auch in demjenigen als Handelswaare in Aussicht genommen werden. Desgleichen wird die Anwendung des gewöhnlichen aber denaturirten Alkohols ins Auge gefasst. Bei der Einwirkung des Kalks, Strontians oder Baryts auf die Bestandtheile der Melasse werden Ammoniak, Trimethylamin etc. in Freiheit gesetzt und zusammen mit den flüchtigen Bestandtheilen der angewendeten Lösungsmittel bei Wiedergewinnung derselben gewonnen. Da nun die Wiederanwendung der wiedergewonnenen Lösungsmittel im Wesen der Methode liegt, können auch von vornherein Ammoniak- und Trimethylaminhaltige Lösungsmittel bei der Darstellung der genannten Saccharate Verwendung finden. Es können auch anstatt gepulverten gebrannten Kalks staubförmiges Kalkhydrat und, sofern der Alkohol in der spirituösen Melasselösung entsprechend erhöht wird, auch breiiges Kalkhydrat bei der neuen Elutionsmethode angewendet werden. Dasselbe gilt von der Anwendung der Hydrate des Strontians und des Baryts. Eine nicht unbeträchtliche Menge von organischen Nichtzuckerstoffen der Melassen bezw. Zersetzungsprodukten derselben bilden wie der Zucker mit dem Kalk unlösliche Verbindungen, welche durch Auswaschen nicht entfernt werden können und durch Saturirung bezw. Entfernung des Kalks in

---

1) Scheibler, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 25 p. 361.

Freiheit gesetzt, wieder löslich werden und sich in den secundären Massen allmälig so anhäufen, dass deren Verarbeitung auf krystallisirten Zucker immer schwieriger und bald nicht mehr vortheilhaft wird. Obschon die nach der neuen Elutionsmethode hergestellten Saccharate nach Beendigung ihrer Auswaschung einen viel grösseren Grad der Reinheit besitzen, als die nach früheren Verfahren erhaltenen, so entstehen doch neben den unlöslichen Saccharaten auch bei der neuen Methode gewisse unlösliche Kalkverbindungen von Nichtzuckerstoffen, die sich der Auswaschung entziehen, und deren Trennung von dem Saccharate sehr wünschenswerth ist. Diese Trennung wird erreicht, indem man in die alkoholische Lösung der Melasse zuerst nur eine geringe, für die betreffende Melasse durch einen Versuch im Kleinen bemessene Menge von fein zertheiltem Kalk einbringt und durch Rühren einige Zeit hindurch innig damit vermischt. Es werden dann zunächst nicht der Zucker, sondern Bestandtheile der Melasse von ausgeprägt saurem Charakter, wahrscheinlich Arabinsäure u. a., absorbirt und können als unlösliche Kalkverbindung leicht von der Lösung, die noch sämmtlichen Zucker enthält, durch Filtration getrennt werden. Desgleichen ist es leicht ausführbar, andere Verbindungen der Melasse, die *nach* dem Zucker erst absorbirt werden, durch Beschränkung der weiter einzutragenden Kalkmenge oder der Mischungszeit von dem Kalksaccharate auf gleiche Weise zu trennen. Diese Methode der fraktionirten Ab- oder Resorption ist auch ausführbar, wenn Strontian oder Baryt anstatt Kalk angewendet werden. Um die Vorversuche zur Abmessung der Mengen von Basen, die bis zur beginnenden Absorption des Zuckers zugesetzt werden können, überflüssig zu machen, empfiehlt es sich, bei der praktischen Ausführung des Verfahrens der Melasse zunächst Basen hinzuzusetzen, welche mit Zucker Verbindungen nicht eingehen und dabei doch mit den Bestandtheilen sauren Charakters der Melasse in Alkohol unlösliche Verbindungen bilden. Als solche empfehlen sich in erster Linie Magnesia oder Magnesiahydrat und Thonerde oder Thonerdehydrat enthaltende Präparate. Ein derartiges Präparat sei auch die nach Drevermann's Verfahren der Zuckergewinnung, durch Fällung des Kalkes etc. mittelst concentrirter Lösungen von schwefelsaurer Magnesia erhaltene Mischung von schwefelsaurem Kalk mit Magnesiahydrat [1]). Ebenfalls vorzüglich zur Absorption der erwähnten organischen Nichtzuckerstoffe ist Thonerde oder das Löwig'sche Thonerdepräparat [2]). Der Inhaber des Patentes erhebt folgende Ansprüche: 1) Die Anwendung des Strontians und des Baryts, entsprechend derjenigen des Kalks in dem Hauptpatent. 2) Die Anwendung von anderen Alkoholen als dem gewöhnlichen, und von Ketonen, desgleichen die Anwendung von Gemischen derselben und von Alkohol mit Denaturirungsmitteln, sowie die Wiedergewinnung und Wiederanwendung

1) Jahresbericht 1878 p. 790.
2) Jahresbericht 1877 p. 411; 1878 p. 507, 793, 795, 797; 1879 p. 474.

dieser Lösungsmittel. 3) Die Anwendung von Ammoniak-, Methylamin- etc. haltigen Lösungsmitteln in derselben wie für den Alkohol in dem Hauptpatente beschriebenen Weise, sowie die Wiedergewinnung und Wiederanwendung derselben. 4) Die Anwendung der Hydrate des Kalks, des Strontians und des Baryts in der beschriebenen Art und Weise, zur Absorption und Abscheidung des Zuckers aus alkoholischen etc. Lösungen der Melasse, sowie die Reindarstellung der betreffenden Saccharate in der beschriebenen Weise. 5) Die Trennung und Abscheidung der in den betreffenden alkoholischen etc. Lösungsmitteln gleichfalls unlöslichen Nichtzuckerverbindungen von dem Zucker der Melassen und Syrupe durch fractionirte Aufsaugung bezw. Absorption mittelst der alkalischen Erden Magnesia, Kalk, Strontian und Baryt, sowie der Thonerde oder deren Hydraten vor und nach der Zuckerabsorption und die gesonderte Abscheidung der betreffenden Produkte. —

Emil Pfeiffer[1]) ist, gestützt auf seine vielen Erfahrungen, der Meinung, dass die Extraktion des Zuckers aus der Melasse vermittelst Baryt[2]) die vollkommenste aller bekannten Methoden sei. Tilloy Delaune & Co., bei welchen E. Pfeiffer beschäftigt war, bildeten nach vielfachen Versuchen (auch mit anderen Methoden) das Verfahren so aus, dass es gelang, bei sorgfältiger Betriebsführung 90 Proc. des in der Melasse enthaltenen Zuckers zu gewinnen. In Frankreich wurde dieses Verfahren durch eine Abänderung in der Steuergesetzgebung unmöglich (durch diese Abänderung wurde aller Zucker ohne Unterschied des Ursprungs gleich hoch besteuert). Das sogenannte Dessauer Strontianverfahren[3]) ist, soweit Pfeiffer Gelegenheit hatte dasselbe zu sehen, nur eine Uebertragung des Barytverfahrens auf den Strontian. Die Strontianverbindung des Zuckers ist zwar löslicher, hat aber den Vortheil, dass der Strontian nicht giftig sein soll, während der Baryt als ein Gift betrachtet wird und seine Anwendung zur Herstellung eines Nahrungsmittels in Deutschland verboten ist. Das Kalkalkoholverfahren werde nach Versuchen des Verf.'s im Grossen niemals in Bezug auf Ausbeute und Reinheit des Produkts dem Barytverfahren gleichkommen. —

Moritz Weinrich[4]) (Fabrikbesitzer zu Peček in Böhmen)

---

1) Emil Pfeiffer, Chem. Grossgewerbe 1878 III p. 558; Chem. Zeit. 1879 Nr. 12 p. 139.

2) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 110; 1863 p. 336, 452; 1865 p. 490; 1868 p. 314, 491; 1873 p. 574.

3) Jahresbericht 1863 p. 451; 1877 p. 707.

4) Moritz Weinrich, Organ d. Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 2 p. 156 und 162. (Die ausführliche Beschreibung von M. Weinrich's Verfahren nach der Patentschrift findet sich Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 14 p. 208; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 11 p. 871; Zeitschrift des Vereins f.

führte ein neues Elutionsverfahren[1]) ein, das von einer Kommission des Central-Vereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie (unter deren Mitgliedern sich O. Kohlrausch als Referent befand) geprüft wurde. Wir geben aus dem Kommissionsberichte nachstehenden Auszug: Das neue Elutionsverfahren zum Zwecke der Gewinnung von Zucker aus Melasse besteht: 1) in der Darstellung eines dichten, harten und spröden Melassenkalkes, welcher ohne vorheriges künstliches Trocknen und ohne Anwendung von Reaktionswärme in grossen Blöcken durch Vermischung von heisser Melasse mit Kalkhydratpulver gewonnen wird; 2) in der Zerkleinerung des so dargestellten Melassenrohkalks zu Gries- und Staubform und Vermischung desselben in dieser Form in einem Rührwerk mit Spiritus, und endlich 3) in der Reinigung des Melassenkalksandes durch Auslaugung mit Spiritus und spirituöser Lauge im Rührwerk selbst, in Auslaugegefässen oder in Filterpressen, und Destillation desselben behufs Wiedergewinnung des anhaftenden Spiritus. Die Mischung der heissen Melasse mit Kalkhydrat wird in Pečék auf einem Kollergange vorgenommen. Der noch heisse, dickflüssige Brei wird in passende Gefässe geschafft und erstarrt dort zu einem trockenen, dichten, festen und harten Körper, der nach vollständigem Erkalten eine grosse Sprödigkeit besitzt. Derselbe wird dann aus den Formen durch Köpfen derselben leicht herausgeschlagen, mittelst Beilen gespalten, und passirt hierauf zuerst ein Brechwerk und dann einen Desintegrator. Grössere Stückchen werden von Gries und Staub durch ein Sieb getrennt und noch einmal dem Desintegrator zugeführt. Der so zerkleinerte Melassenrohkalk wird dann in einem Rührwerk mit Spiritus gemischt und schwimmend in fortwährender Bewegung erhalten, um einestheils die Berührung der einzelnen Melassenkalktheilchen mit möglichst viel Spiritus behufs Aufnahme des Nichtzuckers, anderentheils die Bildung von Melassenkalksand zu bezwecken. Schon hier wird ein grosser Theil der organischen und anorganischen Salze und Nichtzuckerstoffe gelöst und hierdurch die Extraktion in den Elutionsgefässen wesentlich gefördert; der Melassenkalk behält jedoch seine sandartige Beschaffenheit bis zur Beendigung des Auslaugens bei. Will man die vollständige Auslaugung im Rührwerk oder in Filterpressen nicht vornehmen, so bedarf es zur Operation

---

die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 11 p. 1070; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2109.)

1) Das neue Elutionsverfahren von Weinrich ist im Jahre 1879 Gegenstand vielfacher und nicht immer objektiver Besprechungen in der einschlägigen Literatur gewesen. Meist richtet sich die Spitze der Kritik gegen die von Scheibler-Seyferth herrührende Elution. Es ist dabei dem Umstande häufig nicht Rechnung getragen worden, dass die neue Elution, so vortrefflich sie auch sein mag, doch immer nur eine Modifikation der Scheibler'schen Elution ist und Weinrich ohne Widerrede auf den Schultern Scheibler's steht. Hat denn Scheibler je seine Methode für eine in jeder Hinsicht vollkommene und der Verbesserung nicht mehr fähige Methode erklärt? D. Red.

des Anrührens, resp. zur Darstellung des Melassenkalksandes nur kurzer Zeit, worauf der dünnflüssige, sandige Brei in die Eluteure gepumpt wird. Hier findet das Abtropfen der mit Salzen beladenen spirituösen Laugen, welche sofort zur Destillation gelangen, rasch statt. Der Inhalt der Eluteure wird mit reineren Laugen und schliesslich mit reinem 50procentigen Spiritus ausgelaugt. Die später abfliessenden, reineren Auswaschlaugen werden sowol zum Anmaischen des Melassenkalksandes im Rührwerk als auch zum Laugen der nächstfolgenden Eluteurs verwendet. Binnen drei Tagen und bei einer Füllung per Eluteur entsprechend 150 bis 160 Zoll-Centner Melasse binnen vier Tagen, ist laut Angabe Weinrich's der Auslaugungsprocess beendet, der dem gereinigten Zuckerkalk anhängende Spiritus wird abdestillirt und der erstere in Form von Zuckerkalkmilch zur Saturation der Rübensäfte verwendet. Die Vortheile dieses Verfahrens sind im Wesentlichen folgende: 1) Die Zugabe des Kalkhydrats zur Melasse wird auf dasjenige Minimalquantum beschränkt, welches genau zur Bildung des dreibasischen Saccharates ausreicht. 2) Der Melassenrohkalk lässt sich in jede beliebige, zweckdienliche Form bei Vermeidung von zu viel Staubbildung bringen. 3) Durch das Vermischen heisser Melasse mit Kalkhydrat wird die Reaktion des Wassers der Melasse auf den Aetzkalk vermieden, welche sehr hohe Temperaturen zur Folge hat und möglicherweise Anlass zur Bildung von schwer auslaugbaren Nichtzuckerverbindungen giebt, von denen in Peček, gestützt auf Vergleiche zwischen der früher in Anwendung gestandenen Scheibler-Seyferth'schen Elution und der jetzigen Arbeit, angenommen wird, dass sie der Krystallisation des Zuckers in grösserem Maasse hinderlich seien. 4) Der so dargestellte Melassenkalk, zerkleinert in Gries- und Staubform, hat die Eigenschaft, im Spiritus eine sandige Beschaffenheit anzunehmen, wodurch die Trennung der Laugen von dem zu reinigenden Melassenkalk gefördert wird. 5) Da die Auslaugung vollständiger und schneller geht, als nach der früheren Arbeitsmethode, so lassen sich grössere Mengen von Melasse per Tag bei gleicher Fabrikseinrichtung verarbeiten. 6) Die Zerlegung des gereinigten Zuckerkalks mittelst Kohlensäure lässt sich sowol im Rübensafte als im Wasser rasch durchführen, wodurch mit Rücksicht auf den geringeren Kalkgehalt und höheren Reinheitsgrad, grössere Mengen Zuckergehalt gleichzeitig mit der Rübe verarbeitet werden können. Nach den Angaben Weinrich's, sowie der Beamten der ihm gehörigen Zuckerfabriken wurden zeitweise in Peček 10 Proc. Melasse gleichzeitig mit der Rübe verarbeitet, ohne irgend welche Schwierigkeiten im Betriebe hervorzurufen. Im Ganzen wurden nach dem neuen Verfahren bis zum 15. Januar 1879 8000 Zoll-Centner verarbeitet. Der Zuckerverlust soll nach den dortigen Aufzeichnungen 10 bis 12 Proc. vom Zucker der Melasse betragen, der Quotient schwankt zwischen 22 bis 26,5, die aus Zuckerkalk dargestellte Füllmasse zeigte einen Reinheitsquotienten zwischen 84,6 bis 87,7. Die Saturation von 1,5 bis 2 Hektoliter per Saturateur (= 7 bis

9 Proc. Melasse auf Rübe gerechnet) des flüssigen Zuckerkalkes mit Rübensäften dauert 10 bis 13 Minuten. Eine bei 6 Hektoliter per Saturateur in Wasser (Saturationsdauer 20 Minuten), also Alleinverarbeitung des Zuckerkalks ohne Rübensaft im grossen Betrieb gewonnene, im Vacuum auf Korn gekochte, lichte und sich leicht ausdeckende Füllmasse war wie folgt zusammengesetzt: 76,0 Proc. Zucker, 13,1 Proc. Wasser, 4,5 Proc. Asche und 6,4 Proc. organisch fremde Substanzen = 87,4 Quotient. Was den Gesammteindruck anbetrifft, den die neue Elution auf die Kommission gemacht hat, so lässt sich derselbe dahin zusammenfassen: Die Arbeit ist die eines grossen, regelmässigen Fabriksbetriebes. Der lästige Staub ist beseitigt und die Reaktion vermieden, von welcher zwar nicht feststeht, ob und in welchem Maasse sie neue Melassenbildner schafft, oder den schon vorhandenen einen energischeren Charakter giebt, deren hohe Temperatur aber Bedenken erregt. Die Trockenheit und Sprödigkeit des Melassenkalkes 24 Stdn. nach der Erzeugung lässt nichts zu wünschen übrig. Wenn die Auslaugung und das Abziehen der Laugen ebenso gut von Statten geht, wie bei porösem Melassenkalk und die feinen Theile in den Eluteuren zurückgehalten werden können, so ist diese Art der Bereitung des Melassenkalkes empfehlenswerth; *neu und eigenthümlich erschien* sie der Kommission jedenfalls, ebenso wie die Ueberführung des zerkleinerten Melassenkalkes in eine sandartige Masse und Einleitung der Reinigung der letzteren in einem Rührwerk unter Anwendung von 50 Proc. Alkohol oder ähnlich starken alkoholischen Laugen. — Ferd. Münch[1]) beschreibt eingehend die Weinrich'schen Elutionen (mitunter allerdings den objektiven Boden verlassend) ebenso auch Täubner[2]). —

Das von Steffen herrührende Substitutionsverfahren[3]) hat sich in der Praxis bewährt und soll eines der besten Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus der Melasse sein. Nach einer Schilderung von O. Kohlrausch[4]) geben wir das Wesentliche des neuen Verfahrens. Die Melasse wird in Reserven so verdünnt, dass die Ansatzlauge unter 10 Volumprocenten Zucker enthält. Dann wird dieselbe mit Kalkmilch versetzt, und das Gemenge bei Temperaturen unter + 15° C. durch ein Rührwerk in Bewegung erhalten. Nach einigen Stunden ist in der Masse der in der Lösung befindliche Zuckerkalk ge-

1) Ferd. Münch, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 3 p. 226—239; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 7 p. 731.

2) Täubner, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 p. 501.

3) Jahresbericht 1878 p. 817.

4) O. Kohlrausch, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 3 p. 240; 8/9 p. 645 und 647; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 7 p. 728, 748.

bildet. Der Inhalt einer Reserve gelangt in den Kocher, wird auf 110° C. erhitzt, wobei sich der Zuckerkalk in fester Form ausscheidet, und dann durch erhitzte Schlammfilterpressen gedrückt. Hier wird der ausgeschiedene Zuckerkalk von der Mutterlauge getrennt; letztere läuft zurück in die Reserve, wird unter 15° C. abgekühlt und neuerdings mit den gleichen Volumprocenten Zucker (in Form von Melasse) wie solche eben vorher ausgeschieden wurden, versetzt; desgleichen führt man auch eine, dem in Zuckerkalk ausgefällten Kalkquantum entsprechende Menge von Kalkmilch der Mutterlauge zu. Dieser Vorgang wird Substitution genannt. Die Operation mit der substituirten Mutterlauge beginnt nun von Neuem und kann so lange fortgesetzt werden, bis das Verhältniss von dem sich immer mehr anhäufenden Nichtzucker zum Zucker ein derartig ungünstiges geworden ist, dass die Reinheit des gewonnenen Produktes wesentlich beeinträchtigt erscheint. Bis zu dieser Grenze wird jedoch nicht geschritten, da die ganze Procedur bei den geringen Zuckerverlusten in der Mutterlauge, welche sich auf ein grosses Melassenquantum vertheilen, schon früher abgebrochen werden kann. Der Inhalt einer Reserve kommt gegenwärtig acht Mal in den Kreislauf und nach der letzten, der achten Substitution, wird die Mutterlauge durch neuerlichen Zusatz von Kalk bei Temperaturen unter 15° C. zuckerarm gemacht. Der Urheber des Verfahrens nennt diesen Vorgang Reduktion. Dieselbe besteht in dem successiven Ausfällen von Zucker in Form von Zuckerkalk aus den Laugen oder Melassenlösungen, durch Sättigen der jeweiligen Mutterlauge mit Kalk bei Temperaturen unter 15° C. und Erwärmen der Zuckerkalklösung auf 110° C., ohne Zucker in Melassenform zu substituiren. Die reducirte Mutterlauge wird Abfalllauge genannt und kommt entweder in den Schlempeofen zum Verbrennen auf *Potasche* oder als Düngemittel aufs Feld. Der auf den Filterpressen gewonnene Zuckerkalk wurde in der Fabrik Dolloplass mittelst der hydraulischen Presse nochmals gepresst und so von dem grössten Theile der anhaftenden Mutterlauge auf mechanischem Wege gereinigt. Es ist klar, dass diese mechanische Reinigung keine vollkommene sein kann und stets geringe Mengen Mutterlauge in dem Zuckerkalke zurückbleiben, und dass der Zuckerkalk gegen Ende des Substitutionsturnus mithin einen geringeren Reinheitsquotienten zeigen musste als im Anfange. Dem ist nun in Troppau dadurch vorgebeugt, dass die hydraulische Presse mit ihrer Abnützung an Presstüchern etc. ganz entfernt wurde, und der Zuckerkalk, wenn er aus den ersten Filterpressen kommt, sofort mit Wasser von 100° C., in welchem er unlöslich ist, verrieben und gemischt und dann nochmals über Filterpressen getrieben wird, welche mit Vorrichtungen zu möglichst vollständiger Auslaugung versehen sind. In diesen Filterpressen wird der schon gereinigte Zuckerkalk mit heissem (100° C.) Wasser entlaugt. Sämmtliche Wasch- und Entlaugewässer, welche von der zweiten Filterpressenstation ablaufen, gelangen zur Mutterlauge zurück. Diese Mutterlauge sammt den Reinigungswässern wird nun nach einer, auf

dem Principe der Verdunstung beruhenden Kühlvorrichtung geführt und hier wieder unter die Temperatur von 15° C. abgekühlt, wodurch gleichzeitig diese um die Reinigungswässer vermehrte Mutterlauge in Folge der rapiden Verdunstung auf ihr ursprüngliches Volumen reducirt wird. Durch die grosse Menge Reinigungswässer, welche man auf diese Weise ohne Laugenverluste anwenden kann, soll ein sehr gleichmässig reines Produkt erzielt werden. Nach der Reinigungsweise mit der hydraulischen Presse kommen im Durchschnitt in 100 Zuckerkalk auf 17,9 Zucker 10,9 Kalk, oder auf 100 Gewichtstheile Zucker 60,9 Gewichtstheile Kalk. Nach der in Troppau eingeführten Reinigungsweise ohne Anwendung von hydraulischen Pressen sollen in 100 Zuckerkalk auf 13 Gewichtstheile Zucker 9,1 Gewichtstheile Kalk, oder auf 100 Gewichtstheile Zucker 70 Gewichtstheile Kalk entfallen. Der in Dolloplass in Gegenwart von O. Kohlrausch durchgeführte Versuch der *direkten Verarbeitung des Zuckerkalkes auf Zucker* sollte den Nachweis liefern, dass der aus der Melasse gewonnene Zuckerkalk eine leicht krystallisirbare Füllmasse liefert, und dass man denselben in Rübenrohsäfte einwerfen kann, ohne für die Qualität und Krystallisationsfähigkeit der Füllmasse fürchten zu müssen; andererseits sollten bessere Anhaltspunkte gewonnen werden für die Ausbeute an Zucker aus der Melasse, als sie durch Wahrscheinlichkeitsrechnungen bei Einwurf des Zuckerkalkes in den Rübensaft erhalten werden. 28,548 Kilogramm Zuckerkalk (entsprechend etwa 11,000 Kilogramm einer 50proc. Melasse) wurden mit Wasser zu einer 9,5° B. schweren Flüssigkeit angerieben und in 30 Saturateuren saturirt. Die Saturation ging bei dieser Concentration, da mit hoher Temperatur saturirt wurde, etwas schwierig und dauerte länger, als man füglich erwarten konnte. Die Zuckerkalklösung wurde dann etwas verdünnt und kalt saturirt, worauf die Saturation anstandslos und rasch vor sich ging. Der saturirte Saft erhielt dieselbe Filtration wie gewöhnliche Rübensäfte. Nach Angabe der Dolloplasser Zuckerfabrik wurde zum Zwecke der Probe eine Ansatzlauge zu Ende gearbeitet, damit der verwendete Zuckerkalk einen Durchschnitt der ganzen Benutzungsperiode repräsentire. Erhalten wurden aus diesem Saccharat zwei Sude Füllmasse in 138 Formen = 5408 Kilogramm. Nach Angabe wurden hieraus gewonnen

3676 Kilogrm.	Rohzucker	I.	Produkt
202 „	„	II.	„
73 „	„	III.	„
3951 Kilogrm.			

also 35,9 Proc. des in der Melasse enthaltenen Zuckers. Das erhaltene I. Produkt polarisirte über 94 Proc. Ausserdem resultirten 1270 Kilogramm Restmelasse, von welcher man bei Aufarbeiten auf Saccharat wiederum 4,22 Proc. Zucker, auf die ursprüngliche Masse berechnet, erwartet. Die Ausbeute berechnet hiernach die Fabrik bei getrennter Verarbeitung des Zuckerkalkes auf Zucker mit 40,47 Proc. von

100 Melasse, welche 50 Proc. Zucker enthielt, während die Zuckerverluste bei dieser Arbeit sich wie folgt vertheilen sollen:

Zuckerverlust bei Erzeugung des Zuckerkalkes in den Laugen	6,5 Kilogrm.
„ bei Verarbeiten des Zuckerkalkes auf Zucker im Saturationsschlamm (direkte Verarbeitung) . . .	2,3 „
Zuckerverlust bei der Filtration etc.	1,2 „
Polarisations-Zuckerverlust in Summa	10,00 Kilogrm.

In die Füllmasse gingen über 40 Proc. Zucker aus 100 Melasse. Diese Füllmasse ergab, auf die Melasse zurückgerechnet, I., II. und III. Produkt 35,9 Proc. (94 Proc. Polarisation) aus 100 Melasse, das sind 33,75 Polarisationszucker aus 100 Melasse. Als Restmelasse von dieser Füllmasse kommen auf 100 Melasse 11,5 Gewichtstheile mit 6,1 Zucker. Diese 11,5 Melasse mit 6,1 Gew.-Proc. Zucker sollen bei Aufarbeiten auf Zuckerkalk ergeben:

Zuckerverlust in den Laugen	0,79 Gew.-Proc.
„ bei Aufarbeiten des Zuckerkalkes auf Zucker im Saturationsschlamm .	0,28 „
„ bei der Filtration etc.	0,13 „
Summe des Zuckerverlustes von 11,5 Melasse	1,20 Gew.-Proc.

E. O. v. Lippmann[1]) liefert ebenfalls Beiträge zur Kenntniss des Substitutionsverfahrens (namentlich Analysen der Produkte des Steffen-Processes), ebenso auch Suchomel[2]). —

Das Verfahren zur Bereitung von körnigem Zuckerkalk von Manoury[3]) ist nun im Deutschen Reiche (D. R. P. Nr. 5003)[4]) patentirt worden. Was das Verfahren eigentlich werth ist, darüber kann man sich zur Zeit kaum ein Urtheil bilden, da die Ansichten von mehreren Praktikern, die sich über den Manoury-Process zu äussern hatten, divergirend sind. Vorläufig geben wir einen Auszug aus der Patentschrift. Dies Verfahren ergiebt direkt einen körnigen Zuckerkalk durch die Zerkleinerung in den unten beschriebenen Apparat. Die Melasse und der Kalk in Pulverform werden der folgenden Behandlung unterworfen. Die Melasse wird in einer Pfanne bis auf 42° B. abgedampft, Abtropfsyrupe erster Qualität bis auf 38° B.

1) E. O. v. Lippmann, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 2 p. 151; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 Nr. 4 p. 284; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 7 p. 720.

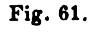
2) Suchomel, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 4 p. 330; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 Nr. 6 p. 340.

3) Jahresbericht 1875 p. 800; 1878 p. 809.

4) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 17 p. 290; 20/22 p. 371; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 Nr. 3 p. 198; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 5 p. 499; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 714.

Der Concentrationsgrad variirt im Allgemeinen je nach der Zuckermenge, welche in der Melasse enthalten ist. Die Melasse, welche so zubereitet und nöthigenfalls durch Natriumcarbonat oder durch jeden anderen geeigneten Stoff gereinigt ist, wird zunächst abgekühlt, ehe sie den Operationen zur Bereitung des körnigen Saccharates unterworfen wird. Der gebrannte Kalk wird, sobald er aus dem Brennofen kommt, mit Wasser durchtränkt. Die Stücke werden nachher auf Haufen gesetzt, wo unter der Einwirkung des Wassers und der Hitze der Kalk zu Pulver zerfällt, in welcher Form er später angewendet wird. Der nach vorstehender Angabe zubereitete Kalk bildet mit der concentrirten Melasse nach inniger Mischung eine Verbindung, welche augenblicklich erhärtet, und zur Zerkleinerung die Anwendung eines sehr kräftigen Apparates erforderlich macht.

Der hierzu geeignetste Apparat ist in Fig. 61 und 62 dargestellt. Fig. 61 Schnitt längs der Axe, Fig. 62 Schnitt quer durch die Axe. *A* Trommel von Gusseisen in horizontaler Lage an den Fussboden geschraubt. *B* Fuss. *C* Mannloch mit Scharnier und Bügelverschluss, zum Einwerfen der Masse in die Trommel. *D* und *D*¹ die beiden


Fig. 61.

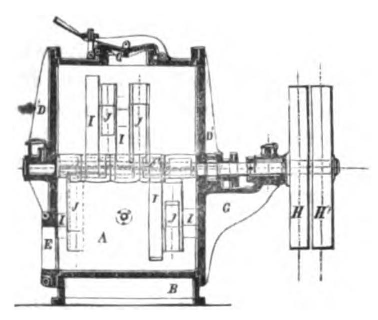
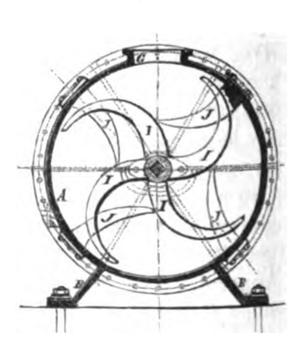


Fig. 62.



Deckel, welche mit Schraubenbolzen an der Trommel befestigt sind. Der eine von ihnen besitzt unten eine Entleerungsthür *E*. *F* Axe der Maschine, gelagert in zwei an die Deckel angegossene Lager und abgedichtet durch eine Stopfbüchse. *H* und *H*¹ Voll- und Leerlauf zum Riemenbetrieb. Wenn die Massen eingefüllt sind, lässt man die Maschine mit 90 bis 100 Umdrehungen per Minute während einer halben Minute laufen, öffnet sodann die Entleerungsthür *E*, während man noch einige Umdrehungen machen lässt. Die Trommel entleert sich vollständig in ein vorgesetztes Gefäss, aus welchem die Masse weggenommen und in die Macerationsapparate gebracht wird. Das erhaltene Saccharat bildet eine körnige Masse, deren kleinste Körner 1 Millim. dick sind und die grössten einige Millimeter. In diesem Zustande ist das Saccharat am geeignetsten zur Maceration, denn da die Körner aus Kalk gebildet

sind, welcher nicht vollständig gelöst ist, so folgt daraus, dass, wenn man die Körner der Maceration unterwirft, der Kalk durch die Absorption von Wasser kleine Risse bekommt. Diese Risse erstrecken sich bis ins Innere und lassen die alkoholische Flüssigkeit eindringen, welche die Kalisalze und Natronsalze löst, dagegen die Kalksalze unlöslich zurücklässt, da diese sehr wenig in verdünntem Alkohol löslich sind. Die organischen Stoffe werden gleichfalls gelöst. Der Zuckersaft wird nachher eingedampft, wie gewöhnlich, oder, besser noch, man fügt das gereinigte Saccharat dem Rübensaft bei, um die Kalkmilch zu ersetzen, und dieser wird nun den gewöhnlichen Operationen unterworfen. —

A. v. Wachtel[1]) untersuchte die Produkte des Manoury-Processes (Melassekalk, Zuckerkalk, Lauge). —

A. Zenisek und C. Schmidt[2]) (in Dobrowitz, Böhmen) empfehlen nachstehendes Verfahren der Zuckergewinnung aus Syrupen und Melassen der Rüben und Rohrzuckerfabrikation (D. R. P. Nr. 8216). Die Patentinhaber verdünnen in einem Bottich oder beliebigem anderen Gefäss, dessen Wandungen von den frei werdenden Säuren nicht angegriffen werden, den Syrup auf ein spec. Gewicht von ca. 1,04, setzen so viel Kieselfluorwasserstoffsäure[3]) hinzu, bis die Alkalien ausgefällt sind, und legen dann ein zerkleinertes gerbsäurehaltiges Rohprodukt, z. B. gemahlene Spiegelrinde, die vorher einige Stunden in warmem Wasser digerirt ist, hinein. Die chemische Affinität der stickstoffhaltigen Körper in der Melasse befördert die Diffusion der Gerbsäure aus der Rinde ungemein. Nach ca. 6 Stunden ist die Höhe der Reaktion erreicht, und hierauf treibt man den ganzen Inhalt des Bottichs in eine Filterpresse und süsst den in der Presse zurückgebliebenen Schlamm mit kaltem Wasser aus. Dieser saure Saft wird dann ca. $^1/_2$ Stunde mit aufgeweichtem Eisenoxydhydrat (gemahlenem Brauneisenstein) mittelst Rührwerkes gemengt, durch eine zweite Filterpresse getrieben, ebenso wie das erste Mal mit kaltem Wasser abgesüsst, mit Kalküberschuss erwärmt, saturirt, filtrirt, überhaupt wie frischer Rübensaft behandelt und verkocht. Die ganze Manipulation ist, so lange freie Säuren vorhanden sind, zur Vermeidung von Inversion bei möglichst niederer Temperatur auszuführen. Diese Operationen kann man mehrere Male wiederholen; die Menge der anzuwendenden Gerbsäure beträgt nach der Qualität des Syrups 0,1 bis 1 Proc. Die Mengen der angewendeten Ingredienzien richten sich nach der jedesmaligen Zusammensetzung und Beschaffenheit des zu ver-

1) A. v. Wachtel, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 3 p. 223.

2) A. Zenisek und C. Schmidt, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 26 p. 273; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1027; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 210 (vergl. Jahresbericht 1878 p. 822).

3) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 495; 1869 p. 417; 1874 p. 411.

arbeitenden Materials und sind für jeden Fall durch Laboratoriumsversuche zu ermitteln. Die Patentträger erheben folgende Ansprüche: 1) Die Anwendung von gerbsäurehaltigen Rohmaterialien [1]) als solchen zum Fällen der stickstoffhaltigen Verunreinigungen in verdünnten Syrupen und Melassen der Zuckerfabrikation, aus welchen die alkalischen Basen bereits in unlösliche Verbindung gebracht sind. 2) Die Fällung von freien Säuren aus verdünnten Syrupen und Melassen der Zuckerfabrikation, aus denen vorher bereits mehr oder weniger die Alkalien auf irgend eine Art ausgeschieden sind, durch Behandlung der Syrupe und Melassen mit Eisenoxydhydrat [2]). —

Aug. Seyferth [3]) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 5723) auf sein Verfahren der Darstellung von rohem trockenen Melassekalk. Melasse der Zuckerfabriken wird auf eine Concentration von 43 bis 44° B. eingedickt und davon ein bestimmtes Quantum abgemessen. Entsprechend dem Zuckergehalt der Melasse wird so viel fein gemahlener, gebrannter Kalk abgewogen, dass auf 1 Molek. Zucker jener Melasse 3 bis $3^1/_2$ Molek. trockener Kalk kommen. Die Melasse wird etwas erwärmt, und zwar verschieden, je nach der Temperatur der Umgebung, und mit dem bestimmten Kalkquantum durch kräftiges Zusammenrühren innig gemischt. Die Mischung nimmt die Consistenz einer dickflüssigen Oelfarbe an. Nach kurzer Zeit beginnt in dem Gemenge eine heftige Reaktion und dieses gesteht unter lebhafter Verdampfung von Ammoniak und Wasserdampf zu einer porösen, trockenen Masse, welche zum Auslaugen mittelst Alkohol sehr geeignet ist. In einem andern Patente (D. R. P. Nr. 5151) beschreibt A. Seyferth die Apparate zur Darstellung und Auslaugung des porösen Melassekalkes und erhebt folgende Patentansprüche: 1) Die beschriebene Construktion eines Mischapparates, auf welchem bei jeder Operation ohne vorheriges Abwägen bestimmte Mengen Kalkmehl und concentrirter Syrup oder Melasse zu einem kittartigen, gleichartigen Gemenge genügend schnell gemischt werden, damit Kalk und Melasse nicht schon im Mischapparat jene Reaktion auf einander ausüben, welche bei der auf obigem Mischapparat gemengten Masse erst in den Gefässen eintritt, in welche die fertige Mischung abgezogen wird, und die aus dem Gemenge unter starkem Aufblähen eine steinharte, sehr poröse Masse von Melassekalk bildet. 2) Die Anwendung von scheibenförmigen Zahnmessern, welche auf zwei rotirenden Wellen so gegen einander alternirend gestellt sind, dass auf diese Messer aufgebrachter

---

1) Vergl. Tanneveau, Jahresbericht 1876 p. 734; Pellet und Pelton, Jahresbericht 1877 p. 668; Camichel und Henriot, Jahresbericht 1877 p. 672.

2) Vergl. E. Rousseau, Jahresbericht 1860 p. 356.

3) Aug. Seyferth, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 20/22 p. 373; 25 p. 412; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 p. 731; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1028; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 210.

poröser Melassekalk zu Stücken zerschnitten, nicht aber zu Pulver zerkleinert wird. 3) Das beschriebene System, die Apparate zur Auslaugung, die Spiritussammler und Destillationsgefässe, welche bei Auslaugung von Melassekalk mittelst Alkohols gebraucht werden, in den Lufträumen unter sich in der oben beschriebenen Weise mit einander zu verbinden und die Vorrichtung zur Aufnahme des Alkohols aus jener Luft, welche zeitweise aus diesem Apparatensysteme entweicht. —

Jünemann[1]) empfiehlt ein „wohlfeiles und schnelles" Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus der Melasse. Da alle bisherigen Systeme, um mittelst Kalk den Zucker der Melasse zu gewinnen, weder in quantitativer noch in qualitativer Beziehung vollkommen befriedigten, so schlug Verf. folgenden Weg ein, der ein günstiges Resultat zur Folge hatte. Wenn man in einen geschlossenen Kessel (Autoclav), wie solche bei der Saponifikation der Fette in der Stearin-Fabrikation üblich sind, Melasse, Wasser und Aetzkalk in gewissen Verhältnissen gemischt, einbringt, hierauf unter beständigem Umrühren der Masse Dampf von 8 Atmosphären Spannung einführt, bildet sich sehr schnell unlöslicher Zuckerkalk; man entfernt die Lauge aus dem Kessel durch Abdrücken mit Dampf, giebt kochendes Wasser und hochgespannten Dampf zu und wiederholt das Waschen mit kochendem Wasser so oft, bis die vollständige Reinigung des Zuckerkalkes eingetreten ist. Weder die erste Lauge, noch die spätern Waschwässer dürfen, wenn der Vorgang richtig geleitet wurde, nennenswerthe Quantitäten von Zucker enthalten. Es wird durch dieses Verfahren schnell ein sehr schöner Zuckerkalk gewonnen. Es könnte aber Bedenken erregen, Temperaturen, wie sie ein Dampf von 8 Atmosphären Spannung = 172° C. bedingt, mit Zucker zusammen zu bringen, und doch ist vielleicht durch die Wirkung des anwesenden Wassers, für den Zucker keine Veränderung zu besorgen. Der auf vorbeschriebene Weise erhaltene Zuckerkalk befindet sich (nach der Angabe des Verf.'s) in einem Zustande hoher Reinheit und giebt saturirt und filtrirt Syrupe, die man auf Raffinade verkochen kann.

Durchschnittliche Zusammensetzung der saturirten und filtrirten Zuckerlösung:

Zucker	15,0	Proc.
Nichtzucker	0,1	„
Wasser	84,9	„
Quotient	99,3	„

Die Ausbeute ist über 95 Proc. des in der Melasse enthaltenen Zuckers. C. Scheibler[2]) kritisirt vorstehendes Verfahren und

1) Jünemann, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 10 p. 731; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 22 p. 316; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 11 p. 1069.

2) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 22 p. 316.

macht auf die grossen Schwierigkeiten, die der Anwendung des Verfahrens im Grossen entgegenstreben, aufmerksam. —

J. W. Klinghammer[1]) stellt trocknen Melassekalk mit möglichst wenig Kalk auf folgende Weise dar (D. R. P. Nr. 8311): Der bei der bisherigen Darstellung von porösem Melassekalk über 25 Proc. angewendete Kalk hatte die Funktion a) eine Erhitzung des Gemisches durch seine Löschung zu Kalkhydrat hervorzurufen, und b) einen Körper in die Masse zu liefern, welcher die feuchten Kalisalze aufsaugt und ein trockenes Gemenge liefert, welches in feste Stücke zerbricht. Verf. bewirkt die Erwärmung der gemischten Masse dadurch, dass er die Melasse vor der Mischung mit Kalk auf 100° C. erhitzt und als Feuchtigkeit aufsaugende Substanzen solche benutzt, die in Alkohol und Wasser nicht löslich sind und sich mit Kohlensäure bei dem Kochen nicht zersetzen, z. B. Mergelkalkpulver, Ziegelsteinpulver, Sägespäne, Spreu von Getreide, Sand, Pulver von Gebirgsarten, aber auch Kalk und Kalkhydrat. Ebenso wie die kleinste zu verwendende Menge des Kalkes (zwischen 18 und 23 Proc.) für Melassen von verschiedenem Zucker- und Wassergehalt auf Grund der Analyse annähernd berechnet werden kann, aber doch einer definitiven Feststellung durch Mischungsversuche bedarf, ist auch der Zusatz der indifferenten Stoffe je nach deren Aufsaugungsfähigkeit und dem Gehalt der Melasse an viscosen Salzen (und Zuckerkali) durch Versuche zu ermitteln und beträgt zwischen 0—12 Proc. vom Melassegewicht. Das für jede Qualität Melasse festgestellte Gemenge von Kalkmehl und indifferenter Substanz wird auf einem Kollergange mit der abgemessenen und auf 100° C. erwärmten Melasse gemischt. Um bei fortgesetzter Mischung die zu grosse Erwärmung der Kollerplatte zu vermeiden, befindet sich unter derselben eine dicht an die untere Seite der Kollerplatte anlagernde Kupferschlange, durch welche fortwährend Wasser circulirt, dessen Temperatur je nach Bedürfniss gewählt wird, gewöhnlich aber zwischen 30—40° C. liegt. Die Temperatur der Mischung auf dem Kollergang darf 108—110° C. nicht überschreiten, da sonst leicht Erhärtung der Masse eintritt, welche ein Zerbrechen des Kollerganges zur Folge hat. Auch mit jedem anderen Mischapparat, welcher mit sorgfältiger Mischung der gemengten Substanzen eine schnelle Abführung des gemischten Produktes gestattet, kann die Mischung vor sich gehen. — Unter der Ueberschrift: *Die landwirthschaftliche Seite der Melassenfrage* veröffentlichte F. Strohmer[2]) eine interessante Abhandlung, in welcher er einen Ueberblick giebt über die verschiedenen Methoden der Verarbeitung der Melasse auf Zucker (es folgen chronologisch auf einander die Verfahren von Dubrunfault, Stammer, Scheibler, Sey-

---

1) J. W. Klinghammer, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 26 p. 371.

2) F. Strohmer, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 3 p. 199.

ferth, Manoury, Drevermann, Weinrich und Steffen). — Einen Bericht über die neueren Elutionsverfahren (namentlich über den Weinrich-Process) bringt ferner Wn.[1]). —

Einen Zerkleinerungsapparat für Zucker, sowie für Melassekalk liess sich F. Dippe[2]) (in Schladen) patentiren (D. R. P. Nr. 3073). Der neue Zerkleinerungsapparat hat den Zweck, Zucker sowie Melassekalkstücke von grösserem Volumen, wie solches durch die Darstellungsmethode beider Körper bedingt wird, in eine Anzahl möglichst gleichmässiger kleinerer Stücke zu verwandeln und dabei den durch diesen Process bedingten Staub oder Grus auf das geringste Maass zu beschränken. Bei der Verwendung der Maschine für Zuckerzerkleinerung handelt es sich darum, aus festen Zuckerstücken, wie solche durch Ausdecken mittelst Dampf und nachherigem Trockenlaufen in der Centrifuge in den Raffinerien gewonnen werden, Knobbernzucker von erbsengrossen Stücken für den Handel darzustellen, während die Verwendung des Apparates für Melassekalk, die Zerkleinerung desselben in der Form, wie solche durch die Reaktionskästen der Elution resultirt, bis zu Stücken von 6 bis 8 Cubikcentim. Inhalt bezweckt. Das zu erstrebende Ziel, ein hoher Procentsatz gleichmässig kleiner Stücke bei wenig Grus, wird durch den dargestellten Zerkleinerungsapparat dadurch ermöglicht, dass derselbe das Princip der allmäligen, nacheinander folgenden Theilung verwirklicht. Der Zerkleinerungsapparat besteht im Wesentlichen aus einem, von einer gekröpften Welle mit auf derselben sitzendem Excenter getriebenen Vorbrecher und aus vier Walzenpaaren; ersterer ist in passender Grösse analog einem Steinbrecher construirt und nimmt die zu zerkleinernden Körper auf. Neben der hier stattfindenden ersten Zerkleinerung dient derselbe zur Regulirung der zwischen die Walzen gelangenden Mengen und ist danach die Anzahl der Hübe gewählt; es ist dieser Umstand für den rationellen Betrieb des Apparates nicht unwichtig. Aus dem Vorbrecher fällt das Material direkt zwischen das erste Walzenpaar. Dieses, sowie die darunter befindlichen, bestehen aus je einer Walze mit Längs- und einer zweiten mit Quermessern, spitzwinkligen scharfen Erhöhungen. Die Umfangsgeschwindigkeiten zweier zusammengehöriger Walzen sind gleich, während die Umfangsgeschwindigkeit der Walzenpaare verschieden sind und zwar nach unten progressiv zunehmen. Auch ist die Theilung der Walzen sowie ihr Abstand der äussersten Kanten von einander ungleich und verhalten sich wie die Zahlen 20, 15, 12 und 5. Das vom Vorbrecher zwischen das erste Walzenpaar gelangende Material kommt hier in einer durchschnittlichen Stärke an, welche doppelt so gross als der lichte Raum zwischen denselben ist und erleidet hier die zweite Zerkleinerung, um diesen Process in den unteren Walzenpaaren

1) Dingl. Journ. 235 p. 53—61.

2) F. Dippe, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 3 p. 35.

anolog zu wiederholen. Es sei hier bemerkt, dass für die Zerkleinerung von Melassekalk die unteren Walzenpaare nicht erforderlich sind, da die zu erzielenden Stücke bedeutend grösser sind, als die des Knobbernzuckers, wie denn der ungefähre Durchmesser der entstehenden Stücke ziemlich gleich ist der Theilung der correspondirenden Walzenpaare. Die Walzen mit Quermessern werden durch Abstreicher rein gehalten, während die Längsmesser in Zwischenräumen von drei bis vier Tagen durch das Bedienungspersonal gereinigt werden. Der Vorbrecher sowie die Walzenpaare sind zwischen zwei passenden Seitengestellen montirt und ist das Ganze staubdicht eingeschlossen, welcher Umstand beim Melassekalkbrechen sehr erwünscht, fast nothwendig ist. —

Eine Behandlung von zuckerhaltigen Substanzen liessen sich Duncan und Newlands[1]) (in London) (E. P. 3049 vom 1. August 1878) patentiren. Das Wesentliche derselben bezieht sich auf die Trennung und Reinigung gewisser Verbindungen von Zucker und Kalk mittelst Alkohols (also Scheibler's Verfahren. d. Red.). Zu einem Volumen concentrirter Kalksaccharatlösung setzt man 2 Volumen Alkohol und rührt einige Zeit um, wodurch die Kalksaccharate grösstentheils niedergeschlagen werden und durch Dekantiren und Filtriren von der Lösung getrennt werden können. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgewaschen, in einer genügenden Quantität Wasser gelöst und durch Kohlensäure oder die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure von 1,182 specifischem Gewicht zersetzt, wodurch der Kalk niedergeschlagen und der Zucker benutzbar gemacht wird. Die Erfindung bezieht sich ferner auf die Entfernung mittelst Alkohols von Kalksalzen, die durch die Einwirkung von Kalk auf Zuckerlösungen entstehen, die mehr oder weniger Glycose enthalten, indem man die Zuckerlösungen mit einer der darin enthaltenen Glycose gleichen Menge Kalk erhitzt, wodurch die Glycose zerstört wird. Der Kalk wird hierauf wie angegeben beseitigt. — Moritz Bergauer[2]) theilte die Analysen von Zuckerkalken und deren Produkten nach den Verfahren von Manoury, Steffens und anderen Elutionsverfahren mit. — A. v. Wachtel[3]) lieferte weitere Untersuchungen über den dreibasischen Zuckerkalk[4]), die seine früheren Arbeiten in jeder Hinsicht bestätigen. —

Johann Seyffart[5]) führte Untersuchungen aus über Abscheidung von Zuckerkalk aus alkoholischen Zucker-

1) Duncan und Newlands, Chem. Zeit. 1878 Nr. 35 p. 492.
2) Moritz Bergauer, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 5 p. 403.
3) A. v. Wachtel, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 11 p. 860.
4) Jahresbericht 1878 p. 818.
5) Johann Seyffart, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 12 p. 179.

und Melasselösungen. Die interessante Arbeit, welche besonders für die Theorie des Drevermann'schen Elutionsverfahrens von Wichtigkeit ist, gestattete keinen Auszug. — Gegen Drevermann's Auffassung (vergl. Seite 742), dass bei der Bereitung von Zuckerkalk nach Seyferth's Verfahren, die amidartigen Körper der Melasse in Ammoniak, Trimethylamin etc. zerlegt würden, da in der Melasse solche Körper nicht vorkämen (? d. Red.), wendet sich Bodenbender[1]) in einer längeren Arbeit. — Nägeli[2]) (in Wegeleben) liess sich einen Destillirapparat zur Wiedergewinnung des Alkohols aus Elutionslauge patentiren (D. R. P. Nr. 4582). —

Wagner u. Co.[3]) (in Cöthen) construirten einen Osmoseapparat (D. R. P. Nr. 3849). Bekanntlich hat sich bei allen bisherigen Apparaten, auch bei den Wendeapparaten, eine ganz ungleiche Abnutzung des Papiers gezeigt und zwar so, dass die an der Ein- und Ausflussseite liegenden Bogen zuerst und zwar je nach der Construktion in 5—10 Tagen abgenutzt sind und verworfen werden müssen. Diese ungleiche Abnutzung liegt darin, dass durch die ersten Kammern grössere Massen Melasse und Wasser fliessen als durch die letzteren, die Ursache dieser verschiedenen Durchflussfähigkeit ist, dass die Melasse resp. das Wasser durch die ersten Kammern einen viel kürzeren Weg zu machen hat, als durch die letzteren. Bei dem neuen Apparat liegt nun Ein- und Ausfluss auf verschiedenen Seiten, und es haben deshalb die Melassetheile gleich lange Wege zu machen, so dass die verschiedenen Papierbogen voraussichtlich mit gleicher Masse Melasse in Berührung kommen. Durch Versuche ist festgestellt, dass die Bogen in diesen Apparaten gegen andere, die mit derselben Melasse in derselben Fabrik arbeiteten, eine um 20—30 Proc. geringere Abnutzung am Papier ergaben. Der Apparat ist kein Wendeapparat, und dienen die Ständer, um den Apparat um 90° zum Zwecke des Packens zu drehen. Die inneren hölzernen Rahmen werden nach besonderer neuer Construktion angefertigt, wodurch ein besseres und günstigeres Osmosiren erzielt wird. Preis pro Apparat je nach der Construktion der Holzrahmen 550—600 Mark ohne Wasserstände, 600—650 Mark mit Wasserständen. Bezüglich der osmosischen Wirkung hat sich mit den neuen patentirten Apparaten die Wirkung ergeben, dass der Zuckerverlust — im Wasser abgehender Zucker — *geringer*, und die Verbesserung des Quotienten der Melasse eine *grössere* ist, als bei *irgend* einem anderen Apparat. —

H. Karlik[4]) giebt eine ausführliche Schilderung der Osmose

1) Bodenbender, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 5 p. 482.

2) Nägeli, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 18 p. 309.

3) Wagner u. Co., Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 2 p. 21.

4) H. Karlik, Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 III Nr. 5 p. 330; 7 p. 433.

(insbesondere der besten Beschaffenheit der Melasse, des Osmoseapparates, des erforderlichen Wassers und des Pergamentpapieres). — Ignaz Keyr[1]) bespricht die Osmose und sucht die dabei zur Anwendung kommenden Apparate zu verbessern. — Dubrunfaut[2]) bringt ausführliche Mittheilungen über den Verbrauch und die Erneuerung des Pergamentpapieres bei der Osmose[3]).

C. Neumann[4]) theilt seine Erfahrungen mit über die Zusammensetzung, Prüfung und Beurtheilung von Melassen. — Ueber die Ermittelung der Alkalinität der Melasse bringt A. v. Wachtel[5]) Notizen (als Indikator bei den alkalimetrischen Proben empfiehlt er das Fluoresceïn). — C. Scheibler[6]) bringt eine vorläufige Notiz über das Vorkommen optisch-linksdrehender Substanzen in der Rübenmelasse. — A. v. Wachtel[7]) suchte die Natur der flüchtigen Säuren der Melasse festzustellen; es gelang ihm Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nachzuweisen. (Zur Entfernung dieser Säuren schlägt v. Wachtel vor, dieselben in Ester überzuführen.) —

d) *Rohrzucker.*

In der Zuckerfabrik Aska, der einzigen mit Diffusion arbeitenden Fabrik in Britisch-Ostindien, ist eine Anzahl Analysen von Zuckerrohr, Rohzucker und Megasse (Bagasse) durch Minchin[8]) ausgeführt worden, denen wir folgende Analysen entnehmen, ausgeführt in der ersten Hälfte des Monats März 1879 mit reifem Rohr.

---

1) Ignaz Keyr, Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 Nr. 4 p. 273; 6 p. 325; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 5 p. 413.

2) Dubrunfaut, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr 8/9 p. 649; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 24 p. 397.

3) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 979.

4) C. Neumann, Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 Nr. 1 p. 14.

5) A. v. Wachtel, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 8/9 p. 658; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 8 p. 877.

6) C. Scheibler, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 20/22 p. 376.

7) A. v. Wachtel, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 3 p. 219.

8) Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 8 p. 824; Dingl. Journ. 234 p. 252.

	Ein Bündel von guter mittlerer Beschaffenheit			Ein Bündel ausgesuchten Rohres			Ein Bündel durch Nässe beschädigten Rohres
	61 Cm. an der Spitze	61 Cm. in der Mitte	61 Cm. an der Wurzel	61 Cm. von der Spitze	61 Cm. weiter	Letzte 61 Cm.	61 Centim. an der Spitze
Megasse . . .	7,63	8,47	8,3	7,58	8,65	8,29	8,47
Saft:							
Zucker . . .	10,63	13,31	13,37	9,49	13,64	13,85	10,41
Glykose . . .	2,64	1,51	1,54	2,43	0,736	0,71	5,20
Asche	0,307	0,259	0,233	0,545	0,363	0,349	0,352
Wasser . . .	78,334	75,612	76,122	79,484	75,628	75,945	75,152
Unbekanntes .	0,459	0,839	0,455	0,471	0,983	0,856	0,416
	100	100	100	100	100	100	100
Ausgepresster Saft:							
Zucker . . .	11,51	14,55	14,58	10,27	14,93	15,11	11,38
Glycose . . .	2,86	1,65	1,68	2,63	0,806	0,775	5,68
Asche	0,333	0,283	0,255	0,59	0,398	0,381	0,385
Unbekanntes .	0,497	0,917	0,485	0,51	1,076	0,934	0,455

Der Rückstand von der Diffusionsarbeit, die sogenannte Megasse, hatte folgende Zusammensetzung:

	Frisch aus dem Diffusionscylinder		Getrocknet, fertig zum Verbrauch als Brennstoff	
Unorganisches . .	0,33	eigentliche Megasse 11,5	2,33	
Faser und Zellstoff .	11,17		77,14	Verbrennliches 82,214
Zucker	0,413		2,85	
Glycose	0,076		0,526	
Gummi, Eiweiss .	0,245		1,698	
Asche	0,066		0,456	
Wasser	87,700		15,000	

Der mittelst Diffusion, aber ohne Filtration erhaltene Zucker, welcher in Paris im Jahre 1878 ausgestellt war, bestand aus:

	Füllmasse	Rohzucker, durch Ausschleudern erhalten	Rohzucker, durch Schleudern und Decken mit 3,3 Liter Wasser auf 100 Kilogrm. erhalten	
			a	b
Zucker	76,0	95,5	99,5	99,6
Glycose	12,74	2,65	0,23	0,24
Asche	1,507	0,306	0,103	0,036
Wasser	5,110	1,000	0,150	0,100
Unbekanntes . . .	4,643	0,544	0,017	0,024
	100	100	100	100

P. Horsin-Déon[1]) analysirte Palmenzucker aus Calcutta (aus dem Safte der Dattelpalme erhalten) und fand darin:

Rohrzucker	87,97		
Reducirender Zucker . . .	1,71	davon waren	Glycose 1,53 Levulose 0,18
Gummi	4,88		
Wasser und flüchtige Substanzen	1,88		
Asche	0,50		
Mannit, Fett und Verlust . .	3,06		
	100,00		

Ueber Ahornzucker liegen folgende Mittheilungen[2]) vor. Der Saftzufluss des Zuckerahorns *(Acer saccharinum)*, eines bis 1 Meter dicken und 30 Meter hohen Baumes, ist von der Jahreszeit, vom Wetter, von der Lage und Höhe des Bodens abhängig. Der Zufluss dauert etwa 6 Wochen, worunter 10—15 Tage besonders reichlich; wenn sich die Blätter entwickeln, wird der nur noch spärlich fliessende Saft sauer. Im Ahornwald bei Haysville (U. S.) liefern 40—50 Kilo Saft 1 Kilo Zucker, ein mittlerer Baum 2 Kilo, in einzelnen Fällen selbst bis 20 Kilo Zucker. Junge Bäume unter 25 Jahren werden selten angebohrt; bei älteren scheint wiederholtes Anbohren keinen nachtheiligen Einfluss auf deren Wachsthum auszuüben. Man hat Beispiele von Bäumen, die 40 Jahre nach einander angebohrt worden sind und deren Saft sichtlich immer besser wurde. Gewöhnlich geschieht das Anbohren mit einem 2 Centim.-Bohrer, 5—15 Centim. tief und etwa 1 Meter über dem Erdboden. Man macht 1—3 Löcher in einen Baum und bringt im folgenden Jahre meist neue an der entgegengesetzten Seite an. Die Verarbeitung des Saftes geschieht in bekannter Weise. Ein grosser Theil des Saftes wird nur eingedickt und als Syrup, ohne Krystallisation, aufbewahrt und zu verschiedenen Speisen verbraucht. Da der Ahornzucker nicht sowol einen Handelsartikel bildet, als vielmehr an Ort und Stelle in den Haushaltungen verbraucht wird, so ist es schwer, auch nur annähernd die erzeugte Menge desselben zu schätzen. In Massachusetts allein sollen jährlich etwa 300,000 Kilo gewonnen werden. —

A. v. Wachtel[3]) analysirte die Stengel von *Sorghum saccharatum* (oder *Andropogon glycichylum*)[4]). Da anzunehmen war, dass der verjüngte Theil eine differirende Zusammensetzung von dem dicken Theile des Stengels habe, so untersuchte der Verf. die unteren und mittleren Partien, gesondert von dem oberen Theile des Stengels. Der Saft wurde durch Zerreiben und Pressen erhalten, doch war die

1) P. Horsin-Déon, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXII Nr. 3 p. 125.

2) Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 p. 830; Dingl. Journ. 234 p. 430.

3) A. v. Wachtel, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oester.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 11 p. 822.

4) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 179; 1858 p. 322, 351; 1859 p. 321.

Ausbeute aus demselben eine geringe. Die Zusammensetzung war folgende:

a) *Untere und mittlere Partie der Stengel:*

15,3	Proc.	Rohzucker (durch Polarisation bestimmt)
0,85	„	Invertzucker
79,08	„	Wasser (direkt bestimmt)
0,86	„	Asche
2,91	„	organische fremde Bestandtheile
100,00	Proc.	

Quotient: 78,5. Saftgehalt nach Grouven: 83,79 Proc.

b) *Oberer verjüngter Theil der Stengel:*

16,9	Proc.	Rohrzucker
78,46	„	Wasser
4,64	„	fremde Substanzen
100,00	Proc.	

Quotient: 78,5. Saftgehalt nach Grouven: 85,19 Proc.

Eine Partie des Rohres bei ca. 50° C. diffundirt, ergab einen Saft, welcher bei direktem Eindicken am Wasserbade eine erhebliche Menge von Zuckerkrystallen ausschied, die sich durch Auswaschen mit Wasser ziemlich rein erhalten liessen. Aus den Analysen ergiebt sich, dass der Saftgehalt bei der Zuckermoorhirse ein bedeutend geringerer ist als bei der Rübe, und das Mark circa in dreifach so grosser Menge vorhanden ist. Durch Pressen wird also die Ausbeute an Saft eine verhältnissmässig geringe werden, dagegen ist die Pflanze zu einer Saftausbeute mittelst Diffusion besonders geeignet. — H. Pellet[1]) erhielt bei der Analyse von Sorghumzucker[2]) und von Maiszucker folgende Ergebnisse:

	Sorghumzucker	Maiszucker
Zucker	93,05	88,42
Glycose	0,41	4,03
Wasser	1,72	1,46
Asche — $^2/_{10}$ . . .	0,68	1,46
Organische Stoffe . .	4,14	3,58

Die Lösung des Sorghumzuckers war schwach sauer und enthielt nur Spuren von Kalk. Die Zuckerlösung filtrirte nicht klar. Die klare Lösung schied nach Hinzufügung ihres drei- bis vierfachen Volumens von concentrirtem Alkohol einen weissen flockigen Niederschlag ab, welcher die Eigenschaften des Dextrins besass. Der Maiszucker gab diese Reaktion nicht. — Max Weitz[3]) stellte Studien an über die Krystallisation des Zuckers und über die Fabri-

1) H. Pellet, La Sucrerie belge 1879 Nr. 23; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 15 p. 230; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 1 p. 42; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 Nr. 2 p. 222; Dingl. Journ. 234 p. 341.

2) Vergl. Jahresbericht 1858 p. 322; 1859 p. 358; 1861 p. 429.

3) Max Weitz, Dingl. Journ. 231 p. 452; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 5 p. 405.

kation des Kandiszuckers[1]). — Ign. Keyr[2]) (in Littau) veröffentlichte eine Tabelle zur Ueberführung des specifischen Gewichts von Zuckerlösungen auf Saccharometerprocente bei 15°. —

P. Horsin-Déon[3]) stellte eine Untersuchung an über neutralen und Invertzucker[4]). Die Natur des neutralen (optisch unwirksamen) Zuckers, der von vielen Chemikern in den Rohzuckern und Melassen gefunden wurde, ist noch nicht in befriedigender Weise aufgeklärt. Der Verf. hat nun eine Reihe von Versuchen angestellt und daraus Schlüsse gezogen, welche in Folgendem mitgetheilt werden sollen. 1) Wenn man den neutralen Zucker der Diffusion durch Pergamentpapier unterwirft, so erlangt derselbe eine Linksdrehung, welche ungefähr derjenigen des gewöhnlichen Invertzuckers gleichkommt; seine Reduktionskraft für Kupferlösung bleibt unverändert. Diese Versuche sind mit Colonialrohzucker angestellt worden, welche sehr viel optisch inaktiven Zucker enthielten; nach der Diffusion war er optisch aktiv geworden. 2) Der Verf. hat reinen Zucker in alkoholischer Flüssigkeit invertirt und die Drehung im Polarisations-Instrumente beobachtet. Sie war viel geringer, als wenn die Inversion in wässeriger Lösung geschehen war. Verf. hat dann weiter gefunden, dass die Drehung um so geringer ausfiel, je alkoholreicher die Flüssigkeit war, und dass, wenn man schliesslich in kochenden, mit Salzsäure angesäuerten absoluten Alkohol Zucker bringt, der mit so viel Wasser versetzt ist, wie zu seiner Umwandlung in Glycose nöthig ist, eine merkliche Auflösung stattfindet, und der gebildete reducirende Zucker bei gewöhnlicher Temperatur keine Drehung zeigt. Es wurde in dieser Weise gefunden, dass die Drehung des Invertzuckers beträgt $[\alpha]_D = -21{,}52$ in Wasser; $[\alpha]_D = -12{,}29$ in Alkohol von 50 Proc.; $[\alpha]_D = 0$ in absolutem Alkohol. Rasche Verdunstung im trockenen luftleeren Raume liefert aus dieser alkoholischen neutralen Lösung eine farblose, nach der Auflösung in Wasser gleichfalls neutrale Substanz. Wenn hingegen die Verdunstung langsam an feuchter Luft geschieht, so krystallisirt die Masse unvollständig. Die Krystalle bestehen aus Gly-

1) Jahresbericht 1877 p. 718. (Vergl. auch Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 8 p. 113.)

2) Ign. Keyr, Organ des Central-Vereins für Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 1 p. 58; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 Nr. 2 p. 222; 4 p. 300.

3) P. Horsin-Déon, Journ. des fabric. de sucre XX p. 271; Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXII Nr. 3 p. 121; Chemic. News 1879 XL Nr. 1039 p. 205; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 19 p. 275; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 8 p. 970; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 IV Nr. 2 p. 84; Chem. Centralbl. 1879 p. 776; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2151; Archiv der Pharm. 1879 XII Nr. 5 p. 470.

4) Jahresbericht 1870 p. 402.

cose, die schleimige Mutterlauge aus Lävulose mit wenig Glycose. Wird Alles wieder in Wasser gelöst, so erhält man die normale Drehung des Invertzuckers. 3) Normaler Invertzucker giebt, in starkem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, einen Niederschlag, der nach dem Auflösen in Wasser im Polarisations-Instrumente neutral erscheint, die Kupferlösung aber ebenso reducirt, wie der Invertzucker, von welchem er stammt. Mit dem so dargestellten neutralen Zucker kann man die oben angegebenen Versuche ausführen und ihn abermals in gewöhnlichen Invertzucker überführen. Es ist sonach leicht, Invertzucker in neutralen Zucker und umgekehrt zu verwandeln. Verf. hat durch folgenden Versuch gezeigt, dass beide Zucker identisch sind und sich nur durch das wechselnde Drehungsvermögen eines ihrer Bestandtheile, nämlich der Glycose, von einander unterscheiden. 4) Es ist bekannt, dass die Glycose zweierlei Drehungsvermögen besitzt, ein sehr hohes, wenn man unmittelbar nach der Auflösung beobachtet und ein niedrigeres $[\alpha]_D = + 53,23$, welches diese Lösung durch langsamen Rückgang der Drehung allmälig annimmt, um dann schliesslich dabei zu verbleiben. Nicht dasselbe findet statt, wenn die Glycose in Alkohol statt in Wasser gelöst ist. In schwachem Alkohol dreht die Glycose stärker als in Wasser und je reicher an Alkohol das Lösungsmittel ist, desto stärker ist die Drehung. Endlich, in absolutem Alkohol dreht die Glycose fast um das Doppelte und genau so stark, wie in frischer wässeriger Lösung, und zwar ohne Rückgang. 5) Die Drehung der Lävulose bleibt in alkoholischer, wie in wässeriger Lösung unverändert, nämlich $[\alpha]_D = - 94,37$. Aus allen diesen Versuchen kann man wol folgende Schlüsse ziehen: Der neutrale Zucker hat dieselbe Zusammensetzung wie der Invertzucker; er besteht nämlich, wie dies schon Dubrunfaut angegeben hat, aus gleichen Gewichten Glycose und Lävulose. Die wahre Drehungskraft der Glycose ist die höchste, und diejenige, welche man mit $+ 53,23$ beziffert, entspricht dem Zustande seines höchsten Wassergehaltes. Wenn man in absolutem Alkohol invertirt, so hat die Glycose ihre höchste Drehungskraft, welche bisher wenig studirt ist, von der man aber weiss, dass sie etwa gleich und entgegengesetzt derjenigen der Lävulose ist; natürlich ist der so gebildete Invertzucker neutral. Es scheint also, dass der neutrale Zucker ein Invertzucker ist, in welchem die Glycose ihre Maximaldrehung besitzt, und es ist wahrscheinlich, dass in diesem Falle eine Art chemische Verbindung zwischen Lävulose und Glycose besteht, da das lösende Wasser sich nicht mit der Glycose verbinden und die Neutralität nicht zerstören kann. Um diese Versuche zu vervollständigen und seine Ansichten zu beweisen, müsste Vf. mit natürlich vorkommendem neutralen Zucker arbeiten; da es aber so zu sagen unmöglich ist, den neutralen Zucker vollständig von dem krystallisirten und von den Unreinigkeiten der Rohzucker zu trennen, so hat er die Bedingungen, unter denen die Inversion vor sich geht, untersucht. 6) Die Inversion durch Säuren geschieht zu schnell, als dass man dieselbe verfolgen könnte; dies ist aber leicht, wenn man die

Inversion durch Kochen der reinen Lösung sich langsam vollziehen lässt, wobei die Drehung allmälig und in der Zeit mehrerer Stunden von rechts nach links übergeht. Wenn man in den verschiedenen Perioden dieses Ueberganges öfter die entstandene Menge Invertzucker bestimmt, so findet man, dass er eine Drehungskraft besitzt, die Anfangs gering ist, dann wächst und endlich nahezu der Maximaldrehung des gewöhnlichen Invertzuckers gleichkommt. Ein Versuch ergab z. B. folgende Zahlen:

Nach dem Kochen einer Zuckerlösung während

1	Stunde betrug für den gebildeten Invertzucker	$[\alpha]_D = -3$
2	Stunden " " " " "	$[\alpha]_D = -7,35$
8	" " " " " "	$[\alpha]_D = -15,57$
18	" " " " " "	$[\alpha]_D = -19,54$
38	" " " " " "	$[\alpha]_D = -20,44$
43	" " " " " "	$[\alpha]_D = -20,57$

Die zu erreichende Grenze war $[\alpha]_D = -21,52$, sie kann wegen der Färbung der Flüssigkeit nicht wirklich erreicht werden, aber man erkennt nichtsdestoweniger die absolute Drehungskraft des Invertzuckers, welche offenbar von Null, d. h. vom neutralen Zucker, ausgeht. Es fängt also jede Inversion mit der Entstehung von neutralem Zucker an und dieser nimmt nur nach und nach Wasser auf und wird dadurch zu Invertzucker. Der neutrale Zucker ist demnach der erste Zustand, durch welchen der reducirende Zucker hindurchgeht, wenn Rohzucker invertirt wird. Wenn also bei diesem neutralen Zucker nicht hinreichend Wasser zugegen ist, um durch seine Masse zu wirken, so verbleibt der reducirende Zucker neutral, und so kann man wol die Neutralität des Mitscherlich'schen Zuckers, sowie auch diejenige des reducirenden Zuckers erklären, welche man in den Rohzuckern und Melassen findet. —

E. Durin[1]) hat seine Arbeiten über die Ursache der Umwandlung des Rohrzuckers in Glycose während der Rohzuckerarbeit oder Raffination fortgesetzt. Er ist dabei zu nachstehenden Schlüssen gelangt: 1) der Rohrzucker erfährt durch den andauernden Einfluss von Wärme und Wasser glycoseartige Umwandlungen, ohne dass von vorneherein Glycose zugegen gewesen wäre. Diese Umwandlungen sind verschieden je nach der Stärke und Dauer der Ursachen, die sie herbeiführen, und welche ihrerseits zahlreich sind, so dass es schwer fällt, ihre Wirkungsweise im Vorhinein festzustellen. 2) Die Gegenwart der Glycose in Zuckerlösungen macht diese leichter veränderlich und zwar wegen der leichten Oxydirbarkeit der Glycose und damit verbundenen Säurebildung. Indess wird diese Einwirkung aufgehoben durch die schwache vorhandene Alkalinität, die erst nach

1) Durin, Journ. des fabric. de sucre 1879 Nr. 43, 44, 45 et 46; Compt. rend. LXXXVII p. 754; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 6 p. 100; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 IV Nr. 2 p. 129.

und nach verschwindet. Man kann somit der Glycose keinen, auch nicht indirekten glycosebildenden Effekt zuschreiben, da diese Fähigkeit von der mehr oder weniger basischen oder sauren Beschaffenheit der Zuckerlösungen abhängt, und es somit ein Leichtes ist, diese Lösungen im Zustande der Unveränderlichkeit zu erhalten. 3) In Fällen, wo zur Glycosebildung durch die Glycose die Bedingungen gegeben sind, ist der Gang dieser Veränderungen ein launenhafter, mehr oder weniger rascher, indess gewöhnlich schwacher und steht niemals im Verhältniss zu der im Zucker bereits enthaltenen Glycosemenge. 4) Man kann somit der vorhandenen Glycose keine nothwendige glycosebildende Fähigkeit zuschreiben, und ist somit auch die Annahme irgend eines Coëfficienten für den Ausfall im Rendement bei der Raffinationsarbeit in Folge einer solchen Einwirkung unzulässig. 5) Die alkalinische Arbeit, wodurch die vorhandene Glycose zerstört und jedes Auftreten von Säure und damit verbundene Inversion verhindert wird, ertheilt den Lösungen eine dunklere Farbe, woraus angeblich grössere Filtrationskosten erwachsen. Dies fällt indess nicht in die Wagschale, denn durch Zerstörung der Glycose gewinnt man jenen Antheil von Zucker, der durch ihre Gegenwart für den Krystallisationscoëfficienten verloren war. Nimmt man den Coëfficienten 1 an, und ist die Glycosemenge bedeutend, so wird man eine Mehrausbeute an raffinirtem Zucker von 1, 2, 3 Proc. haben, und zwar in Folge des Verschwindens der Glycose, die jene Zuckermenge in Lösung hielt. Dieser Melassebildungscoëfficient ist nach dem Verf. eher 0,5 als 1. —

A. Villiers[1]) untersuchte eine Honigsorte aus Aethiopien. Dieser Honig wird ohne Wachs in unterirdischen Lokalitäten Aethiopiens durch ein Insekt bereitet, welches Aehnlichkeit mit einer grossen Mücke hat. Er heisst dort Tazma. Seine Zusammensetzung ist: 25,5 Wasser, 32,0 gährungsfähiger Zucker (Lävulose mit $^1/_6$ Glycose, kein Rohrzucker), 3,0 Mannit, 27,9 Dextrin, 2,5 Asche, 9,1 andere Substanzen und Verlust. —

e) *Stärkezucker.*

J. Steiner[2]) analysirte vier Sorten käuflichen Stärkezuckers[3]), welche zur Bierfabrikation bestimmt waren mit nachstehenden Resultaten:

1) A. Villiers, Compt. rend. LXXXVIII p. 292; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1006 p. 104; Monit. scientif. 1879 Nr. 447 p. 302; Chem. Centralbl. 1879 p. 229.

2) J. Steiner, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 11 p. 339; Dingl. Journ. 233 p. 262; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 9 p. 923; Chem. Centralbl. 1879 p. 734.

3) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 405.

Bestandtheile	I	II	III	IV
Wasser	15,50	6,00	13,30	7,60
Asche	0,30	2,50	0,40	1,10
Dextrose	45,40	26,50	76,00	—
Maltose	28,00	40,30	5,00	42,60
Dextrin	9,30	15,90	—	39,80
Kohlenhydrate	1,50	7,00	5,30	8,90
Proteïnsubstanzen	Spuren	1,80	0,20	—
Säure = SO_3	0,08	0,03	0,05	—
Jodreaktion	—	deutlich blaue	—	—
Mikroskop. Befund	rein	Stärkekörner	rein	rein

Probe I aus einer deutschen Fabrik ist weiss und weich, die übrigen Proben sind aus englischen Fabriken, und zwar ist II durch Behandeln von Mais mit Schwefelsäure unter hohem Drucke hergestellt und wie IV zähe, III dagegen fest. —

In dem Etatsjahr 1878/79 waren im deutschen Zollgebiet 47 Stärkezuckerfabriken im Betriebe, welche 234,756 Ctr. Stärkezucker in fester Form, 323,620 Ctr. Stärkezuckersyrup und 18,250 Ctr. Couleur gewannen. —

f) *Bestimmung des Zuckers, des Invertzuckers und der Dextrose.*

F. Allihn[1]) lieferte wichtige Beiträge zur Bestimmung von Traubenzucker. Es ist bereits wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Annahme, das Reduktionsverhältniss des Traubenzuckers gegenüber alkalischer Kupferlösung sei ein constantes, unrichtig ist. Soxhlet[2]) hat nachgewiesen, dass dasselbe sehr verschieden ist, je nachdem der Traubenzucker auf eine mehr oder minder kupferreiche Flüssigkeit einwirkt. Märcker[3]) bestätigte diese Thatsache und fand, dass die Aenderung des Reduktionsverhältnisses in ganz regelmässiger Weise vor sich geht. Er stellte eine Gleichung auf, aus welcher durch Einführung der auf gewichtsanalytischem Wege bestimmten Menge des reducirten Kupfers die dieser entsprechende Traubenzuckermenge zu berechnen ist. Diese Gleichung gilt jedoch nur innerhalb ziemlich enger Grenzen. (Märcker giebt nur Bestimmungen zwischen 50 bis 111,1 Milligrm. Traubenzucker an.) Verf. hat zahlreiche Versuche angestellt, um zu einer Gleichung von allgemeinerer Gültigkeit zu gelangen. Der zu den Versuchen verwendete, vollkommen reine Traubenzucker ist von Soxhlet aus Rohrzucker nach der Schwarz'schen Methode dargestellt und durch ein eigenthümliches Krystallisationsverfahren in schönen glänzenden, harten Krystallen erhalten worden. Die alkalische Kupferflüssigkeit wurde

1) F. Allihn, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 15 p. 230.
2) Jahresbericht 1878 p. 843.
3) Jahresbericht 1878 p. 849.

bereitet aus alkalischer Seignettesalzlösung (173 Grm. Seignettesalz und 125 Grm. Kalihydrat in Wasser gelöst und zu 500 Kubikcentim. aufgefüllt) und Kupferlösung (34,6 Grm. krystallisirter Kupfervitriol in Wasser gelöst und zu 500 Kubikcentim. aufgefüllt). Beide Flüssigkeiten wurden getrennt aufbewahrt und erst kurz vor dem Versuch zusammengebracht. Wie aus den Versuchen von Soxhlet hervorgeht, lassen sich nur dann brauchbare Resultate erzielen, wenn alle Versuche immer unter genau denselben Bedingungen angestellt werden. Es empfiehlt sich nun hierbei in folgender Weise zu verfahren. Man bringt 60 Kubikcentim. der alkalischen Kupferlösung (30 Kubikcentim. Seignettesalzlösung und 30 Kubikcentim. Kupfervitriollösung) in ein ca. 300 Kubikcentim. fassendes Becherglas, verdünnt mit 60 Kubikcentim. Wasser und erhitzt zum Kochen. Zu der lebhaft kochenden Flüssigkeit setzt man jedesmal 25 Kubikcentim. der Zuckerlösung (welche nicht mehr als 1 Proc. Zucker enthalten darf), kocht das Gemisch noch einmal auf und filtrirt das ausgeschiedene Kupferoxydul sofort ab. Zum Filtriren bedient sich Verf. der von Soxhlet angegebenen Asbestfilter, in welchen nach beendigtem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether das Kupferoxydul im Wasserstoffstrom bei mässiger Hitze reducirt und als metallisches Kupfer gewogen wird. Die auf diese Weise mit gleichen Gewichtsmengen Traubenzucker ausgeführten Bestimmungen zeigen eine Uebereinstimmung, wie sie bei analytischen Operationen nur irgend gewünscht werden kann. Lässt man verschiedene Traubenzuckermengen auf eine immer gleiche Menge der alkalischen Kupferflüssigkeit einwirken und trägt die Werthe für die so erhaltenen Kupfermengen und die Werthe für die angewandten Zuckermengen in ein Coordinatensystem ein, so erhält man eine Curve, durch welche das Reduktionsverhältniss graphisch dargestellt wird. Verf. hat, um die Gleichung der Reduktionscurve für die Eingangs genannten Versuchsbedingungen zu berechnen, elf Punkte der Curve durch elf Versuchsreihen experimentell bestimmt. Die Versuchsreihen wurden in folgender Weise ausgeführt. Verf. liess bekannte Mengen Traubenzucker zwischen 250 Milligrm. bis zu 10 Milligrm. abwärts, immer unter genauer Einhaltung der oben angeführten Versuchsbedingungen, auf die alkalische Kupferlösung einwirken und wog die erhaltenen Kupfermengen. Es wurden nachstehende Resultate erhalten:

Traubenzuckerlös.	Traubenzucker		Kupfer	
25 Cubikcentim.	= 250	Milligrm. ergaben im Mittel	463,0	Milligrm.
„	= 225	„ „ „ „	421,2	„
„	= 200	„ „ „ „	377,7	„
„	= 175	„ „ „ „	333,0	„
„	= 150	„ „ „ „	287,7	„
„	= 125	„ „ „ „	242,5	„
„	= 100	„ „ „ „	195,0	„
„	= 50	„ „ „ „	99,0	„
„	= 25	„ „ „ „	47,5	„
„	= 20	„ „ „ „	38,2	„
„	= 10	„ „ „ „	18,0	„

Im Folgenden sind die vorstehenden Traubenzuckermengen mit $x_1, x_2, x_3, \ldots x_{11}$ und die entsprechenden Kupfermengen mit $y_1, y_2, y_3, \ldots y_{11}$ bezeichnet. Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, dass eine einfache Proportionalität zwischen den x- und y-Werthen nicht besteht. Die nun folgende Berechnung der Reduktionscurve wurde unter Voraussetzung der allgemeinen Gleichung

$$y = a + bx + cx^2$$

unternommen, in welcher a, b, c die Constanten bedeuten. Aus dieser Gleichung lassen sich nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende drei Normalgleichungen ableiten

$$1)\ na + [x]\,b + [x^2]\,c = [y];$$
$$2)\ [x]\,a + [x^2]\,b + [x^3]\,c = [xy];$$
$$3)\ [x^2]\,a + [x^3]\,b + [x^4]\,c = [x^2y].$$

Hierin bedeutet

$$n = 11;$$
$$[x] = x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_{11};$$
$$[x^2] = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \ldots + x_{11}^2;$$
$$[x^3] = x_1^3 + x_2^3 + x_3^3 + \ldots + x_{11}^3;$$
$$[x^4] = x_1^4 + x_2^4 + x_3^4 + \ldots + x_{11}^4;$$
$$[y] = y_1 + y_2 + y_3 + \ldots + y_{11};$$
$$[xy] = x_1 y_1 + x_2 y_2 + x_3 y_3 + \ldots + x_{11} y_{11};$$
$$[x^2y] = x_1^2 y_1 + x_2^2 y_2 + x_3^2 y_3 + \ldots + x_{11}^2 y_{11}.$$

Setzt man die oben angeführten Werthe von $x_1, x_2, x_3 \ldots x_{11}$ und von $y_1, y_2, y_3 \ldots y_{11}$ in die Gleichungen 1, 2 und 3 ein, so kann man die Constanten a, b, c berechnen. Es ergeben sich für dieselben folgende Werthe

$$a = -2{,}5647$$
$$b = +2{,}0522$$
$$c = -0{,}0007576.$$

Durch Einsetzen derselben in die allgemeine Gleichung erhält man zur weiteren Berechnung die Formel

$$y = -2{,}5647 + 2{,}0522\,x - 0{,}0007576\,x^2.$$

Wenn dieselbe richtig ist, so muss sich beim Einführen der in den einzelnen Versuchen erhaltenen y-Werthe (der gefundenen Kupfermengen) jedesmal der entsprechende x-Werth (die angewandte Traubenzuckermenge) ergeben. Inwieweit eine Uebereinstimmung zwischen den angewandten und den nach obiger Formel (durch Einsetzen der gefundenen Kupfermengen für y) berechneten Traubenzuckermengen stattfindet, ist aus der nebenstehenden Tabelle ersichtlich, in welcher eine Anzahl von Versuchen zusammengestellt ist. Die letzte Rubrik giebt die Differenzen zwischen den angewandten und den berechneten Traubenzuckermengen an.

Angewandt Milligrm. Traubenzucker	Gefunden Milligrm. Kupfer	Daraus berechnet Milligrm. Traubenzucker	Differenz Milligrm.
250	462,5	249,6	— 0,4
250	463,0	249,9	— 0,1
250	463,5	250,2	+ 0,2
225	420,5	224,8	— 0,2
225	422,0	225,7	+ 0,7
200	376,5	199,4	— 0,6
200	379,0	200,8	+ 0,8
175	333,5	175,1	+ 0,1
175	333,0	174,8	— 0,2
175	332,5	174,5	— 0,5
150	288,5	150,2	+ 0,2
150	287,0	149,4	— 0,6
125	243,0	125,5	+ 0,5
125	243,0	125,5	+ 0,5
125	241,0	124,4	— 0,6
100	195,0	100,0	—
100	195,0	100,0	—
100	193,5	99,2	— 0,8
100	194,0	99,4	— 0,6
100	194,0	99,4	— 0,6
50	99,0	50,4	+ 0,4
50	99,0	50,4	+ 0,4
25	48,0	24,9	— 0,1
25	47,5	24,7	— 0,3
25	47,0	24,4	— 0,6
20	39,0	20,4	+ 0,4
20	37,5	19,7	— 0,3
10	19,0	10,5	+ 0,5
10	17,5	9,8	— 0,2
10	17,5	9,8	— 0,2

Die Differenzen sind nur unbedeutend; sie betragen durchschnittlich etwa 0,5 Milligramm. Es ist somit die Ueberstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung vollkommen befriedigend, und es muss die Formel

$$y = -2{,}5647 + 2{,}0522\,x - 0{,}0007576\,x^2$$

geeignet erscheinen, bei allen Bestimmungen, welche genau nach der gegebenen Vorschrift ausgeführt sind, aus der gefundenen Kupfermenge die entsprechende Traubenzuckermenge zu berechnen. Um nicht bei jedem einzelnen Versuch die ziemlich umständliche Berechnung von x durchführen zu müssen, hat der Verf. für alle y-Werthe zwischen 10 und 463 die zugehörigen x-Werthe berechnet und in der folgenden Tabelle (Seite 773 u. 774) zusammengestellt. Bei Benutzung derselben sucht man darin die gefundene Kupfermenge (in Milligrammen) auf und kann sofort die entsprechende Traubenzuckermenge ablesen.

Kupfer Milligrm.	Trauben-zucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Trauben-zucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Trauben-zucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Trauben-zucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Trauben-zucker Milligrm.
10	6,1	60	30,8	110	56,0	160	81,7	210	107,9
11	6,6	61	31,3	111	56,5	161	82,2	211	108,4
12	7,1	62	31,8	112	57,0	162	82,7	212	109,0
13	7,6	63	32,3	113	57,5	163	83,3	213	109,5
14	8,1	64	32,8	114	58,0	164	83,8	214	110,0
15	8,6	65	33,3	115	58,6	165	84,3	215	110,6
16	9,0	66	33,8	116	59,1	166	84,8	216	111,1
17	9,5	67	34,3	117	59,6	167	85,3	217	111,6
18	10,0	68	34,8	118	60,1	168	85,9	218	112,1
19	10,5	69	35,3	119	60,6	169	86,4	219	112,7
20	11,0	70	35,8	120	61,1	170	86,9	220	113,2
21	11,5	71	36,3	121	61,6	171	87,4	221	113,7
22	12,0	72	36,8	122	62,1	172	87,9	222	114,3
23	12,5	73	37,3	123	62,6	173	88,5	223	114,8
24	13,0	74	37,8	124	63,1	174	89,0	224	115,3
25	13,5	75	38,3	125	63,7	175	89,5	225	115,9
26	14,0	76	38,8	126	64,2	176	90,0	226	116,4
27	14,5	77	39,3	127	64,7	177	90,5	227	116,9
28	15,0	78	39,8	128	65,2	178	91,1	228	117,4
29	15,5	79	40,3	129	65,7	179	91,6	229	118,0
30	16,0	80	40,8	130	66,2	180	92,1	230	118,5
31	16,5	81	41,3	131	66,7	181	92,6	231	119,0
32	17,0	82	41,8	132	67,2	182	93,1	232	119,6
33	17,5	83	42,3	133	67,7	183	93,7	233	120,1
34	18,0	84	42,8	134	68,2	184	94,2	234	120,7
35	18,5	85	43,4	135	68,8	185	94,7	235	121,2
36	18,9	86	43,9	136	69,3	186	95,2	236	121,7
37	19,4	87	44,4	137	69,8	187	95,7	237	122,3
38	19,9	88	44,9	138	70,3	188	96,3	238	122,8
39	20,4	89	45,4	139	70,8	189	96,8	239	123,4
40	20,9	90	45,9	140	71,3	190	97,3	240	123,9
41	21,4	91	46,4	141	71,8	191	97,8	241	124,4
42	21,9	92	46,9	142	72,3	192	98,4	242	125,0
43	22,4	93	47,4	143	72,9	193	98,9	243	125,5
44	22,9	94	47,9	144	73,4	194	99,4	244	126,0
45	23,4	95	48,4	145	73,9	195	100,0	245	126,6
46	23,9	96	48,9	146	74,4	196	100,5	246	127,1
47	24,4	97	49,4	147	74,9	197	101,0	247	127,6
48	24,9	98	49,9	148	75,5	198	101,5	248	128,1
49	25,4	99	50,4	149	76,0	199	102,0	249	128,7
50	25,9	100	50,9	150	76,5	200	102,6	250	129,2
51	26,4	101	51,4	151	77,0	201	103,1	251	129,7
52	26,9	102	51,9	152	77,5	202	103,7	252	130,3
53	27,4	103	52,4	153	78,1	203	104,2	253	130,8
54	27,9	104	52,9	154	78,6	204	104,7	254	131,4
55	28,4	105	53,5	155	79,1	205	105,3	255	131,9
56	28,8	106	54,0	156	79,6	206	105,8	256	132,4
57	29,3	107	54,5	157	80,1	207	106,3	257	133,0
58	29,8	108	55,0	158	80,7	208	106,8	258	133,5
59	30,3	109	55,5	159	81,2	209	107,4	259	134,1

Kupfer Milligrm.	Traubenzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Traubenzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Traubenzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Traubenzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Traubenzucker Milligrm.
260	134,6	301	157,1	342	179,8	383	203,1	424	226,9
261	135,1	302	157,6	343	180,4	384	203,7	425	227,5
262	135,7	303	158,2	344	180,9	385	204,3	426	228,0
263	136,2	304	158,7	345	181,5	386	204,8	427	228,6
264	136,8	305	159,3	346	182,1	387	205,4	428	229,2
265	137,3	306	159,8	347	182,6	388	206,0	429	229,8
266	137,8	307	160,4	348	183,2	389	206,5	430	230,4
267	138,4	308	160,9	349	183,7	390	207,1	431	231,0
268	138,9	309	161,5	350	184,3	391	207,7	432	231,6
269	139,5	310	162,0	351	184,9	392	208,3	433	232,2
270	140,0	311	162,6	352	185,4	393	208,8	434	232,8
271	140,6	312	163,1	353	186,0	394	209,4	435	233,4
272	141,1	313	163,7	354	186,6	395	210,0	436	233,9
273	141,7	314	164,2	355	187,2	396	210,6	437	234,5
274	142,2	315	164,8	356	187,7	397	211,2	438	235,1
275	142,8	316	165,3	357	188,3	398	211,7	439	235,7
276	143,3	317	165,9	358	188,9	399	212,3	440	236,3
277	143,9	318	166,4	359	189,4	400	212,9	441	236,9
278	144,4	319	167,0	360	190,0	401	213,5	442	237,5
279	145,0	320	167,5	361	190,6	402	214,1	443	238,1
280	145,5	321	168,1	362	191,1	403	214,6	444	238,7
281	146,1	322	168,6	363	191,7	404	215,2	445	239,3
282	146,6	323	169,2	364	192,3	405	215,8	446	239,8
283	147,2	324	169,7	365	192,9	406	216,4	447	240,4
284	147,7	325	170,3	366	193,4	407	217,0	448	241,0
285	148,3	326	170,9	367	194,0	408	217,5	449	241,6
286	148,8	327	171,4	368	194,6	409	218,1	450	242,2
287	149,4	328	172,0	369	195,1	410	218,7	451	242,8
288	149,9	329	172,5	370	195,7	411	219,3	452	243,4
289	150,5	330	173,1	371	196,3	412	219,9	453	244,0
290	151,0	331	173,7	372	196,8	413	220,4	454	244,6
291	151,6	332	174,2	373	197,4	414	221,0	455	245,2
292	152,1	333	174,8	374	198,0	415	221,6	456	245,7
293	152,7	334	175,3	375	198,6	416	222,2	457	246,3
294	153,2	335	175,9	376	199,1	417	222,8	458	246,9
295	153,8	336	176,5	377	199,7	418	223,3	459	247,5
296	154,3	337	177,0	378	200,3	419	223,9	460	248,1
297	154,9	338	177,6	379	200,8	420	224,5	461	248,7
298	155,4	339	178,1	380	201,4	421	225,1	462	249,3
299	156,0	340	178,7	381	202,0	422	225,7	463	249,9
300	156,5	341	179,3	382	202,5	423	226,3		

F. W. Pavy[1]) macht Mittheilungen über eine neue Titrirmethode für Zucker, mittelst ammoniakalischer Kupfer-

1) F. W. Pavy, Chemic. News 1879 Nr. 1019 p. 246; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 19 p. 326; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 5 p. 387; Zeitschrift f.

lösung. Um die Unsicherheit in der Erkennung des Endproduktes der Reaktion beim Titriren des Zuckers mit Fehling'scher Lösung zu beseitigen, versetzt der Verf. letztere mit Ammoniak, wodurch das Kupferoxydul gelöst bleibt. Das völlige Verschwinden der blauen Farbe bezeichnet dann die Beendigung des Versuches. Der Apparat ist folgender. In den Hals eines 80 Cubikcentim.-Kölbchens setzt man mittelst eines durchbohrten Korkes die Ausflussspitze der Bürette und in eine zweite Durchbohrung ein Gasableitungsrohr zur Abführung der ammoniakalischen Dämpfe. Dasselbe ist mit einem U-rohre verbunden, welches mit Bimsteinstücken angefüllt ist, die vorher mit Wasser und einer verdünnten Säure benetzt wurden. Die Bürette wird in eine Klemme eingespannt, so dass der Kolben daran hängt. Man erhitzt und benutzt ein Blatt weisses Papier, um das Verschwinden der Farbe zu erkennen. Versuche mit einer zehnfach verdünnten Fehling'schen Lösung (100 Cubikcentim. derselben, 300 Cubikcentim. Ammoniak und 600 Cubikcentim. Wasser) ergaben, dass unter diesen Umständen nicht 5, sondern 6 Mol. Kupferoxyd von 1 Mol. Zucker reducirt wurden. Verf. mischt daher 120 Cubikcentim. Fehling'scher Flüssigkeit mit 300 Cubikcentim. Ammoniak von 0,880 spec. Gew., und bringt das Ganze auf 1 Liter. Diese Lösung entspricht genau $^1/_{10}$ Fehling'scher Lösung. 20 Cubikcentim., entsprechend 0,01 Grm. Zucker, werden in das Kölbchen gebracht, dasselbe verschlossen, erhitzt, bis durch den Dampf die Luft ausgetrieben ist, und titrirt, bis Entfärbung eingetreten ist. Da ammoniakalische Flüssigkeit zehnfach verdünnt ist, so darf auch die Zuckerlösung nicht sehr concentrirt sein; am besten so, dass man zu 10 bis 20 Cubikcentim. derselben 20 Cubikcentim. Kupferlösung braucht. Letztere hält sich beim Aufbewahren unverändert. — Otto Hehner[1]) hat diese Methode geprüft und gefunden, dass die Resultate ganz von dem Natrongehalte der Kupferlösung beeinflusst werden. Nimmt man gewöhnliche Fehling'sche Lösung, welche 68 Grm. NaHO im Liter enthält und mischt dieselbe, wie P. angiebt, mit NH_3 und Wasser, so erhält man keine Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der gewöhnlichen und der ammoniakalischen Lösung; auch ändern schon verhältnissmässig kleine Natronmengen, die man noch zusetzt, den Erfolg. Die Kupferlösung muss mindestens 120 Grm. NaHO im Liter enthalten und davon muss man 130 Cubikcentim. mit 300 Cubikcentim. Ammoniak vermischen und das Ganze auf 1 Liter bringen, um gute Resultate zu erhalten; 1 Mol. Glycose verlangt dann 6 Mol. Kupferoxyd. Die Probe ist leicht auszuführen und der End-

---

Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 III Nr. 6 p. 443; Chem. Centralbl. 1879 p. 406.

1) Otto Hehner, Chemic. News 1879 Nr. 1015 p. 197; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 8 p. 801; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 6 p. 85; Chem. Centralbl. 1879 p. 406.

punkt sehr gut zu erkennen. — Pavy [1]) sucht vorstehende Einwürfe zu widerlegen [2]).

H. Rodewald und B. Tollens [3]) suchten das Reduktionsverhältniss des Milchzuckers zu alkalischer Kupferlösung festzustellen [4]). — M. Hönig und Rosenfeld [5]) lieferten Beiträge zur Kenntniss einiger Zuckerarten (Frucht- u. Milchzucker). — H. Pellet [6]) wendet die Hydrotimetrie (titrirte Seifenlösung) zur Bestimmung des Kalkes im Safte und in den Nachprodukten an. — H. Pellet [7]) schildert Le Docte's alkalimetrischen Apparat zum Gebrauche für Zuckerfabriken. — E. Meissl [8]) machte ausführliche Mittheilungen über die Bestimmung des Invertzuckers. —

P. Casamajor [9]) empfiehlt ein Verfahren zur raschen Bestimmung des Zuckers in käuflichen Rohzuckern und Raffinaden. Im Jahre 1846 theilte Payen ein Verfahren zur Zuckerbestimmung mit, welches darauf beruhte, den zu prüfenden Zucker mit Alkohol von 85 Proc., der mit 5 Proc. Essigsäure versetzt

---

1) Chemic. News 1879 p. 351; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 8 p. 804.

2) Später giebt F. W. Pavy (Proceedings of the Royal Society XXIX p. 272; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 24 p. 347) eine verbesserte Vorschrift seiner Reagensflüssigkeit, nach welcher man

34,65 Grm. Kupfersulfat,
170 „ Seignettesalz,
170 „ Aetzkali (kein Aetznatron!)

mit Wasser verdünnt auf 1 Liter nehmen soll. 120 Cubikcentim. davon werden mit 300 Cubikcentim. Ammoniak (von 0,88 spec. Gewicht) versetzt und mit Wasser zu 1 Liter verdünnt. 20 Cubikcentim. dieser Lösung entsprechen genau 0,010 Grm. Glycose.

3) H. Rodewald und B. Tollens, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 2076; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1878 Nr. 12 p. 897.

4) Jahresbericht 1878 p. 846.

5) M. Hönig und Rosenfeld, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 45; Chem. Centralbl. 1879 p. 228; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 2 p. 116; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 18 p. 310.

6) H. Pellet, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 1 p. 10.

7) H. Pellet, Journ. des fabric. de sucre 1879; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 19 p. 321.

8) E. Meissl, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 11 p. 1034.

9) P. Casamajor, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1017 p. 214; 1018 p. 234; XL Nr. 1029 p. 74; 1031 p. 97; 1032 p. 107; 1033 p. 131; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Juli p. 683; Okt. p. 957; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 IV Nr. 2 p. 71; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 19 p. 273; 20 p. 285; Monit. scientif. 1879 Nr. 450 p. 647; Chem. Centralbl. 1879 p. 695.

und mit Zucker gesättigt ist, auszuwaschen, und aus dem Gewichtsverluste die Verunreinigungen zu berechnen. Dumas änderte später dies Verfahren folgendermaassen ab. Die Payen'sche Lösung zeigt am Gay-Lussac'schen Alkoholometer bei 15° 74 Procent. Schüttelt man damit einen Zucker, so löst sich darin der Nichtzucker auf und die Lösung zeigt nachher weniger als 74°. Man soll nun, wie Dumas vorschlägt, 100 Cubikcentim. Lösung mit 50 Grm. Zucker schütteln, filtriren und das Filtrat bei 15° am Alkoholometer messen und jedes Procent Verunreinigung soll dann 1° weniger als 74° ergeben; oder da 100—74 = 26 ist, so findet man sogleich die Procente des Zuckers, wenn man zu dem beobachteten Alkoholometergrad 26 addirt. Zeigt z. B. das Alkoholometer 68°, so enthält der Zucker 68 + 26 = 94 Proc. Dies Verfahren soll für Zucker mit 87 und mehr Procenten gute Resultate geben. Der Verf. hat es mit amerikanischen Zuckern geprüft, aber ganz unzuverlässige Angaben erhalten. Eine Untersuchung zur Auffindung der Fehlerquellen hat Folgendes ergeben. Enthält der Zucker Wasser, so addirt sich dieses zum Alkohol, wodurch dessen Lösungsvermögen für den Zucker erhöht wird, so dass die Lösung, obgleich sie gesättigt war, doch noch Zucker aufnehmen kann. Diese Erhöhung des Lösungsvermögens ist bei verschiedenem Wassergehalte verschieden und wächst, wie sich ergeben hat, nicht proportional, so dass die Erniedrigung des Alkoholometergrades für grösseren Wassergehalt verhältnissmässig bedeutender ist, als für geringeren. Aehnliches gilt für die löslichen Verunreinigungen; auch hier findet keine strenge Proportionalität zwischen der Menge derselben und der Erniedrigung des Alkoholometergrades statt. Dazu kommt endlich, dass beide Unproportionalitäten sich nicht entsprechen, wenigstens nicht für die angewendete Lösung. Verf. hoffte eine Lösung zu finden, welche sich gegenüber dem Wassergehalte und den löslichen Verunreinigungen gleich verhielte, und hat deshalb verschiedene Alkohol-Wasser- und auch Alkohol-Essigsäuregemische versucht, aber keine befriedigenden Resultate erhalten, und war deshalb nahe daran, ganz darauf zu verzichten, die Dumas'sche Methode anwendbar zu machen. Da wurde er durch Zufall auf die Anwendung von Methylalkohol gelenkt, und erhielt mit diesem sehr befriedigende Resultate. Mit Uebergehung aller Probeversuche theilt er das Verfahren mit, durch welches er die günstigsten Erfolge erzielte. Die geeignetste Stärke des Methylalkohols ist 83,5° am Alkoholometer. Dieser zeigt, wenn er mit Zucker gesättigt ist, 77,1°. Die Sättigung bewirkt man am leichtesten, indem man den Alkohol mit feinst gepulvertem Zucker schüttelt. Setzt sich nach dem Schütteln unter völliger Klärung der Lösung der überschüssige Zucker rasch ab, so ist letztere noch nicht gesättigt und man muss das Schütteln wiederholen, bis die Flüssigkeit mehrere Minuten lang vor der Klärung trübe bleibt. Auf diese Weise erreicht man völlige Sättigung in 10—15 Minuten. Eine solche Lösung muss sehr sorgfältig verschlossen aufbewahrt werden, sonst verdunstet Methylalkohol und der Alkoholometergrad wird

niedriger. Man muss letzteren vor jedesmaligem Gebrauche prüfen. Ist er niedriger als 77,1°, so setzt man Methylalkohol zu und schüttelt, wenn nöthig, wieder mit Zucker. Die Menge des zuzusetzenden Alkohols findet man durch folgende Rechnung. Ist V das Volumen des Alkoholwassergemenges, dessen Alkoholometergrad d, und soll dieser auf D erhöht werden mittelst eines Alkohols von Δ^0, so findet man das Volumen x des letzteren durch die Gleichung:

$$Vd + x\Delta = (V + x)D; \text{ woraus: } x = \frac{V(D - d)}{\Delta - D}.$$

Hat man z. B. 1000 Cubikcentim. Alkohol von 81° und will diesen auf 83,5° durch Zusatz von Alkohol von 92° bringen, so ist d = 81, D = 83,5 V = 1000, Δ = 92 und x berechnet sich daraus = 294, 1 Cubikcentim. Was die Menge des zur Probe anzuwendenden Zuckers betrifft, so hat Verf. diese auf 39,6 Grm. für 100 Cubikcentim. oder 19,8 Grm. für 50 Cubikcentim. Lösung festgestellt. Das Alkoholometer ist das von Tralles, an welchem der Grad der Normallösung 77,1 einem spec. Gew. 0,87 entspricht. Ist das Alkoholometer gut graduirt, so findet man den wahren Zuckergehalt in Procenten, indem man zu dem bei 15° beobachteten Alkoholometergrade 22,9 addirt. Ist das Instrument nicht genau, entspricht z. B. nicht 77,1°, sondern 76,5° einem spec. Gew. von 0,87, so ist die Differenz 100—76,5 = 23,5 die zum beobachteten Grade zu addirende Zahl. Versuche mit verschiedenen Rohzuckerpräparaten haben sehr übereinstimmende Resultate ergeben. Bei sehr feuchten Proben aber, oder bei Melasse werden die Resultate mit dieser Lösung ungenau. In solchen Fällen muss man stärkeren Methylalkohol anwenden und mit Zucker sättigen: für feuchten Rohzucker 87procentigen, für Melasse 90procentigen, so dass man also mehrere Lösungen vorräthig zu halten hat, welche man für jeden Fall auswählt. Ist die Versuchstemperatur eine andere als 15° C., so muss man eine Correktion anbringen, wozu man sich der von Gay-Lussac oder Tralles gegebenen Tabellen bedient. Man erhält übrigens hinreichend genaue Resultate, wenn man folgendermaassen verfährt. Die Temperaturdifferenz über 15° wird mit 0,36 multiplicirt bei Lösungen, welche am Alkoholometer über 70° zeigen; bei solchen zwischen 60° und 70°, multiplicirt man mit 0,38; das erhaltene Produkt wird von der Alkoholometerangabe abgezogen. Es ist aber noch eine andere Correktion nöthig in Bezug auf das für 19,8 Grm. anzuwendende Volum Methylalkohollösung. Man nimmt

bei 15° C.	50,0 Cubikcentim.	bei 30° C.	50,8 Cubikcentim.
„ 20° „	50,25 „	„ 35° „	51,2 „
„ 25° „	50,5 „	„ 40° „	51,4 „

Zieht man es aber vor, immer die gleiche Menge Lösung anzuwenden, so nimmt man für 50,0 Cubikcentim. derselben:

bei 15°	19,8 Grm. Zucker	bei 30°	19,5 Grm. Zucker
„ 20°	19,7 „ „	„ 35°	19,4 „ „
„ 25°	19,6 „ „	„ 40°	19,3 „ „

Zur Ausführung einer Probe bereitet man erst Alles vor, ehe man den Zucker abwägt. Man braucht einen trocknen Mörser und einen graduirten Cylinder. Dieser mit der Normallösung bis zum Theilstriche 50 Cubikcentim. gefüllt und ein Trichter mit einem trocknen Filter darauf gesetzt. Dann wägt man 19,8 Grm. der Probe ab, bringt sie sofort in den Mörser und zerreibt sie unter Zusatz der Normallösung fein. Vf. nimmt einen Mörser von etwa 180 Cubikcentim. Inhalt und ein Pistill, welches 80 Cubikcentim. in diesem Mörser verdrängt. Nachdem alle Körner gehörig zerquetscht sind, giesst man den Inhalt des Mörsers auf das Filter. Da im Cylinder etwas von der Normallösung an den Wänden hängen geblieben ist, giesst man das Filtrat, nachdem etwa 10 Cubikcentim. durchgelaufen sind, auf den Trichter zurück, während man diesen über den Mörser hält. Sind hiernach etwa 35 Cubikcentim. filtrirt, so senkt man das Alkoholometer ein und addirt zu dem abgelesenen und corrigirten Grade die Differenz zwischen 100° und dem Alkoholometergrade der Normallösung. So erhält man unmittelbar den Procentgehalt der Probe. Zeigt z. B. die Normallösung 76,8° (corr.). Dasselbe Alkoholometer giebt in der filtrirten Lösung 71°, bei 28° C. Man multiplicirt die Differenz 28 — 15 = 13 mit 0,36 (siehe oben), giebt 4,68. Dies zieht man von 71 ab = 66,32. Die Differenz zwischen 100 — 76,8 = 23,2; also ist 66,32 + 23,2 = 89,52 der Procentgehalt der Lösung. —

Laugier[1]) giebt eine Anleitung zur Untersuchung von Rohzucker, die wir im Auszuge wiedergeben. α) *Bestimmung des Wassergehaltes.* Die Eintrocknung zuckerhaltiger Substanzen in mit warmer Luft geheizten Trockenapparaten, giebt bekanntlich zu begründeten Ausstellungen Veranlassung. Ist sie für die einheimischen Zuckerarten mit geringem Zuckergehalt, noch mehr aber für die exotischen, an Glycose reichen Zucker schon schwer zu Ende zu führen, ohne dass sich die Masse hierbei verändert, so ist sie für Melassen, deren Zähigkeit die Verdampfung des Wassers verlangsamt, beinahe unmöglich auszuführen. Um die bei der Eintrocknung an freier Luft auftretenden Schwierigkeiten so viel als möglich zu beseitigen, wendet Verf. einen Trockenapparat an, durch welchen sich ein Gasstrom langsam hindurch bewegt, und erreicht so alle Vortheile der Liebig'schen Trockenröhren bei gleichzeitig sehr einfacher und bequemer Handhabung des Apparates. Derselbe besteht aus einer cylindrischen Büchse von Bronze, 17 Centimeter im Durchmesser und 5—7 Centimeter hoch. Der obere Deckel hat dieselbe Grösse wie die Büchse, ist auf deren oberem Rande wie ein Ventil auf seinem Ventilsitze eingeschliffen, ruht nur vermöge

1) Laugier, Revue industrielle 1879 Février 1879; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1001 p. 53; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 11 p. 174; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 2 p. 116; 5 p. 384; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 3 p. 262.

seines eigenen Gewichtes auf und stellt hierdurch einen vollständig dichten Abschluss her. In dem Deckel befinden sich zwei Oeffnungen, eine grössere in seinem Mittelpunkte zur Aufnahme einer eingekitteten Glasscheibe, durch welche man den inneren Vorgang in dem Apparate beobachten kann, und eine kleinere seitliche zur Aufnahme eines Thermometers. An ein seitlich in den Apparat einmündendes, mit diesem in einem Stück gegossenes Rohr setzt sich ein Arsonval'scher oder Schlösing'scher Regulator an. Als das den Apparat durchströmende Gas wird Wasserstoffgas oder noch einfacher gereinigtes und ausgetrocknetes gewöhnliches Leuchtgas benutzt; dasselbe verbrennt nach seinem Austritt und nach vorheriger Passirung eines Condensations-Apparates unter der Büchse. Die Eindampfung geht in einem solchen Apparate sehr schnell von Statten, es genügen höchstens 2 Stunden zur vollständigen Eintrocknung von 5 Grm. Melasse. Das Hydratwasser entweicht hierbei bei einer Temperatur unter 50° C., dann erhitzt man weiter bis zu der durch den Regulator begrenzten Temperatur. Nach dieser Methode können zuckerhaltige Massen ohne irgend welche Veränderungen ausgetrocknet werden und liefern bei verschiedenen Operationen stets dasselbe Resultat. *β*) *Bestimmung der Salze.* Den Gesammtgehalt an mineralischen Salzen bestimmt man nach folgender Methode: Es wird eine Probe der zu untersuchenden, zuckerhaltigen Substanz in dem beschriebenen Trockenapparat eingetrocknet und dann in einem ähnlichen, jedoch aus platinirtem Gusseisen oder platinirter Bronze bestehenden Apparat, durch welchen man einen Strom von Sauerstoff hindurchleitet, eingeäschert. Die hierbei angewendete Temperatur muss jedenfalls unterhalb derjenigen liegen, welche etwaige Chlorverbindungen zersetzt. Die Operation geht ebenfalls schnell und ohne irgend welchen Verlust durch Verflüchtigung vor sich. Bei einer zweiten, genau doppelt so schweren Probe als zur Aschenbestimmung benutzt wurde, isolirt man nach der von Schlösing in seinen Arbeiten über die Analyse des Tabaks angegebenen Methode die organischen Säuren. Dieselben werden durch eine etwas mehr als hinreichende Quantität verdünnte Schwefelsäure frei gemacht, die man tropfenweise unter gleichzeitiger Abkühlung der Masse zuführt. Letztere wird mit zerkleinertem Bimsstein gemischt und in einem continuirlich arbeitenden Extraktions-Apparate durch Aether ausgezogen. Der Apparat, dessen sich der Verf. zu diesem Zwecke bedient, ist eine Abänderung des von Schlösing angegebenen. Die Allonge hat bei demselben eine cylindrische Gestalt und ist, um jede Veränderung des Zuckers zu vermeiden, mit einem Kühlrohr umgeben; an die Mündung dieser Allonge schliesst sich eine Kugelröhre an, welche durch eine sich von innen nach aussen hin öffnende Kautschuckklappe verschlossen ist. Es ist hierdurch für den Fall, dass sich der Ballon überhitzen sollte, den Aetherdämpfen ein Ausweg gestattet, bei dessen Fehlen leicht eine Zertrümmerung des Apparates eintreten könnte. Der so erhaltene Aetherauszug wird in zwei gleiche Theile getheilt. Den einen Theil desselben bringt man

in eine Abdampfschale, welche die vorher abgewogene Asche enthält. Es entweicht die den organischen Säuren entsprechende Quantität Kohlensäure und die vorher existirenden Salze bleiben zurück. Dann bringt man die Abdampfschale in den Eingangs beschriebenen Trockenapparat, dessen zum Eintritt des Gases bestimmte Rohrleitung geschlossen ist, während sein Ausgangsrohr mit einer Kühlvorrichtung in Verbindung gesetzt ist, in welcher sich der bei einer Temperatur von 25—30° C. verdampfte Aether condensirt. Ist die Verdampfung des Aethers beendet, so öffnet man den geschlossenen Gas-Eintrittshahn des Apparates, erhitzt diesen bis zu derjenigen Temperatur, welche man bei der Bestimmung des Wassergehaltes zur Anwendung gebracht hat und wiegt dann die erhaltenen Salze. Die Quantität Wasser, welche diese jetzt noch enthalten, ist dann genau dieselbe, welche sie als Salze in der eingetrockneten Zuckermasse einnehmen. γ) *Bestimmung der organischen Säuren.* Den zweiten Theil des ausgezogenen Aethers neutralisirt man ganz genau mittelst einer titrirten alkalischen Flüssigkeit und berechnet aus der hierzu benöthigten Anzahl Cubikcentimeter dasjenige Gewicht an Kohlensäure, welches den sie verdrängenden organischen Säuren äquivalent ist. Zieht man dann von dem Gewicht der Salze das um das Gewicht der verdrängten Kohlensäure verminderte Gewicht der Asche ab, so erhält man das Gesammtgewicht der organischen Säuren und desjenigen Wassers, welches deren Salze bei der zu ihrer Eintrocknung angewendeten Temperatur noch zurückgehalten haben. Die Genauigkeit bei der Bestimmung der Salze und der organischen Säuren hängt hauptsächlich von der bei den betreffenden Operationen angewendeten Sorgfalt ab; sie kann auf wissenschaftliche Schärfe zwar keinen Anspruch machen, genügt jedoch für die Bedürfnisse der Praxis vollkommen, wie dieses zahlreiche Controlversuche mit Mischungen von reinem Zucker und Salzen, sowie an verschiedenen Produkten der Zuckerfabrikation und Zuckerraffinerie bestätigt haben. Die in nachstehender Tabelle angeführten Analysen beziehen sich auf ein bei dem Raffiniren von Zucker erhaltenes viertes Produkt. Die Zuckerbestimmungen in denselben wurden nach der Girard'schen Methode durch Abwägung des reducirten Kupferoxyds vor und nach der Inversion controlirt. —

Analysen von Füllmassen vom 4. Produkt.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Krystallisirbar. Zucker	57,50	56,20	55,30	54,60	53,80
Unkrystallisirb. Zucker	16,68	18,44	19,10	19,75	20,64
Wasser bei 110° C.	12,82	12.15	12,53	12,27	11,94
Salze bei 110° C.	10,67	10,93	11,21	11,48	11,78
Organ. Säuren bei 110°C.	7,07	7,19	7,40	7,73	8,10
Stickstoff etc. als Rest	2,33	2,28	1,86	1,90	1,84
zusammen	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Organischer Stickstoff	0,31	0,27	0,27	0,22	0,25

Carl Bittmann[1]) macht über die Bestimmung des Zuckers in den Rübensäften nachstehende Mittheilung. Allgemein bestimmt man den Zuckergehalt des abgepressten Rübensaftes durch Polarisation, ferner den Wassergehalt der Rübe und berechnet daraus den Gehalt der ganzen Rübe an Zucker. Andererseits dampft man den nach irgend einer Fabrikationsmethode gewonnenen Saft zu einer festen Masse, Füllmasse, ein, wägt diese und bestimmt ihren Zuckergehalt. Aus der Menge Zucker, die ein gewisses Quantum Rüben nach der ersten Bestimmung enthält, und derjenigen Menge, die man in der Füllmasse erhält, berechnet man dann den sogenannten Verlust an Zucker in der Fabrik. Diese Rechnung aber hat zwei Fehlerquellen: erstens enthält die Rübe ausser Zucker noch andere polarisirende Substanzen, und zweitens ist nicht alle in der Rübe enthaltene Flüssigkeit zuckerführend. Hierauf ist schon von Jicinsky (1872), A. Heintz (1874) und dem Verf. (1878) hingewiesen, doch ohne praktischen Erfolg. Endlich hat auch C. Scheibler aus seinen Versuchen gefolgert, dass ausser zuckerhaltigem Safte noch gebundenes zuckerfreies Wasser in den Rüben vorhanden sei, für welches er den Namen *Colloidwasser* vorschlägt. Hiernach sind die bisherigen Bestimmungsmethoden des Zuckergehaltes der Rüben irrthümlich und man wird neue finden müssen. — C. Scheibler[2]) erhielt ein Patent (D. R. P. Nr. 3573) auf ein Verfahren der Auslaugung von Zucker und Apparat (zur Auslaugung von Stoffen überhaupt). Der Apparat dient zur Ermittelung des Zuckergehalts zuckerführender Pflanzen. Die getrockneten Rübenschnitzel werden mit der geringsten Menge Alkohol ausgelaugt. Der Extraktionsapparat besteht aus zwei im oberen Theile luftdicht ineinander geschliffenen Glasröhren. Die innere ist unten zu einer schräg abgeschliffenen Spitze verjüngt und daselbst lose mit einem filtrirenden Stoffe verschlossen. Sie dient zur Aufnahme der auszulaugenden Substanz. Oben, etwas unterhalb der Stelle, wo sie in die umgebende Röhre eingeschlossen ist, befinden sich einige Oeffnungen. Sie wird leer und mit der Substanz gewogen. Dann wird sie mit der äusseren Röhre, die unten ebenfalls verjüngt ist, mittelst eines Kautschukstopfens auf ein etwas Alkohol von 94 Proc. Tr. enthaltendes Kölbchen gesetzt. Die äussere Röhre wird oben mittelst Kautschuk mit einem Kühler verbunden. Dann wird der Alkohol zum Sieden gebracht. Dessen Dämpfe umspielen und erhitzen die Substanz in der ganzen Länge der Schicht und laugen sie aus. Nach der Erschöpfung und

1) Carl Bittmann, Archiv der Pharm. (3) XV p. 63; Chem. Centralbl. 1879 p. 585 und 695.

2) C. Scheibler, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 1 p. 1; 2 p. 17; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 2 p. 176; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 Nr. 2 p. 191; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 146; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 54; Industrie-Blätter 1879 Nr. 4 p. 27; Chem. Zeit. 1879 Nr. 13 p. 152; Chem. Centralbl. 1879 p. 321.

Trocknung der Substanz durch Luftdurchsaugen wird die innere Röhre wieder gewogen. Der Gewichtverlust entspricht aber nicht genau dem durch Polarisation bestimmten Zuckergehalt in der alkoholischen Lösung, woraus der Erfinder schliesst, dass in den Rüben noch gebundenes zuckerfreies Wasser enthalten ist. Ferner hat der Erfinder mit Hülfe dieses Apparates gefunden, dass die Rüben nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, 94—95 Proc. Saft enthalten, sondern nur 90 Proc. Dass der einfache und handliche Apparat zu vielen anderen Zwecken zu gebrauchen ist, liegt auf der Hand. — C. Scheibler[1]) verbesserte seinen (Scheibler'schen) Apparat zum Auslaugen von Zucker wesentlich und zwar dadurch, dass er die gläsernen Auslaugeröhren durch solche aus Metall ersetzte, ebenso anstatt der Kühlröhren aus Glas Metallröhren anwendete, welche in einem beständig kühlenden Behälter von genügender Capacität befestigt sind und bei welchem die Anwendung von fliessendem Kühlwasser vermieden ist. Endlich sind alle Apparattheile zu einem gemeinschaftlichen Stativ angeordnet, wodurch die Benutzung von Haltern, Trägern etc. vermieden ist (D. R. P. Nr. 7453). —

Das Scheibler'sche Verfahren der Zuckerbestimmung[2]), dessen Geschichte C. Scheibler[3]) ausführlich schildert, hat sich in der Praxis auf das Vortrefflichste bewährt, wie ausser den Arbeiten von H. Wichelhaus (siehe *Literatur*), die von Nord[4]), Burkhard[5]), Sickel[6]), A. Rauchfuss[7]), Sostmann[8]) lehren.— J. W. Gunning[9]) (in Amsterdam) bringt einen sehr beachtenswerthen kritischen Bericht über die (unter Prof. Wichelhaus ausgeführten)

1) C. Scheibler, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 16 p. 242.

2) Jahresbericht 1872 p. 513; 1873 p. 568.

3) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 17 p. 287; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 3 p. 256.

4) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 12 p. 190; 15 p. 241; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 3 p. 205.

5) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 3 p. 33; 12 p. 190.

6) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 14 p. 212; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 7 p. 692; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 3 p. 213.

7) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 18 p. 306.

8) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 6 p. 77; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 10 p. 728.

9) J. W. Gunning. Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 20/22 p. 366 und 371.

Charlottenburger Raffinationsversuche, die, obgleich der von ihm zur Beurtheilung eingeschlagene Weg ein ganz anderer war, als der in Charlottenburg betretene, die Superiorität des den Charlottenburger Arbeiten zu Grunde liegenden Scheibler'schen Verfahrens und die grosse Tragweite der Wichelhaus'schen Versuche in glänzender Weise documentiren. — K. Stammer[1]) kritisirt die Charlottenburger Versuche und macht auf einige schwache Stellen derselben aufmerksam. — A. Gawalovski[2]) bespricht einige Fehlerquellen bei der Bestimmung des *Rendement théoretique.* —

g) *Knochenkohle.*

J. W. Klinghammer[3]) (in Braunschweig) liess sich Neuerungen an Knochenkohle-Glühcylindern patentiren (D.R.P. Nr. 7186 v. 22. Febr. 1879). Die Glühcylinder der jetzt gebräuchlichen Knochenkohlen-Glühöfen sind passend zum Trocknen feuchter, aber ungeeignet zum gleichmässigen Durchglühen der trockenen Knochenkohle. Der Durchmesser derselben ist gewöhnlich 100—125 Millimeter. Da nun das Wärmeleitungsvermögen der Knochenkohle und trockenen Luft sehr unbedeutend ist, werden in diesen Cylindern bei regelmässiger Feuerung wol die äusseren Schichten, aber nicht die inneren Lagen der Kohle auf die erforderliche Temperatur von circa 500° C. erwärmt. Man suchte diesen Uebelstand zu beseitigen, indem man entweder durch die ganze Länge des Glüh- und Trockenrohres ein Rohr einhing, welches durch den Glühraum und den Trockenraum der Kohle hindurchreichte. Diese Rohre bewirken aber eine Abkühlung in der glühenden Kohle, da die grosse Wärme derselben durch die leitende Wirkung des Metallrohres in die im oberen Theile der Glühcylinder vortrocknende Kohle übergeführt wird; oder man brachte an dem Metallrohr nach innen führende Rippen von 5 Centim. Länge an, welche die Wärme des Glühcylinders durch metallische Leitung in das Innere der Kohle übertrugen; aber durch diese Rippen verstopfen die Glührohre sich leicht, wodurch Bestriebsstörungen veranlasst werden. Die fallende Bewegung der trocknenden Kohle in einem Rohre von 100—125 Millimeter Durchmesser ist über den ganzen Querschnitt des Rohres nicht die gleiche, da zwischen Rohrwandung und Kohle eine grössere Reibung als zwischen Kohle und Kohle besteht, wodurch veranlasst wird, dass sich bei dem Abziehen die in der Mitte der Glüh-

---

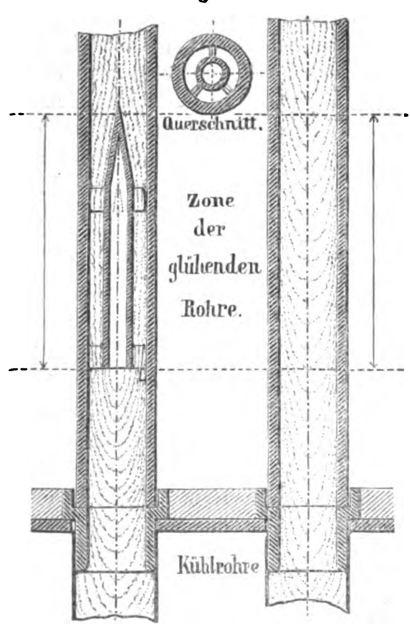
1) K. Stammer, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1878 p. 978; 1879 p. 206 und 324; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 6 p. 456.

2) A. Gawalovsky, Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 Nr. 2 p. 166.

3) J. W. Klinghammer, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 22 p. 317.

cylinder befindliche Kohle schneller nach unten bewegt, als an den Seitenwandungen der Glühcylinder, weshalb die am wenigsten geglühte Kohlenmasse stets am schnellsten durch das Rohr hindurch geführt wird, während die stark geglühte, an den Cylinderwandungen lagernde Kohle sich nur langsam fortbewegt und dadurch dem grossen Nachtheil des Ueberglühens ausgesetzt ist, was nicht nur eine grössere Verdichtung der porösen Kohle hervorruft, sondern auch Zersetzungen derselben bedingt, deren Folge nachtheilige Färbungen der durch solche Kohle filtrirten Säfte ist. Die neue Vorrichtung des Patentinhabers bezweckt, in dem unteren Theil der Glühcylinder, welcher der direkten Wirkung des Feuers ausgesetzt ist, die Schicht der zu glühenden Kohle auf ein Minimum zu reduciren mittelst einer Vorrichtung, welche den Querschnitt der oberen zum Trocknen der nassen Kohle bestimmten Theile der Glühcylinder nicht vermindert und keine Uebertragung der Wärme aus der Schicht der glühenden Kohle in die oberen Schichten der Glühcylinder und feuchten Kohle bewirkt. Dieselbe besteht in einem massiven oder hohlen Cylinder von Metall oder Chamotte, der nach oben in einen Konus ausmündet. Die Länge des Einsatzes (Fig. 63) wird nach der Länge des der intensiven Glühhitze ausgesetzten Theiles der Glührohre bestimmt; derselbe wird in der Höhe der grössten Erwärmung der Glührohre, die sich bei jedem Glühofen durch die heftige Wirkung des Feuers auf der Glührohroberfläche kennzeichnet, angebracht. Dieser Apparat ragt demnach nicht in jene Theile der Glührohre hinauf, in welchen die Kohle nur zur Vertreibung des Wassers erwärmt wird. Von der konischen Spitze dieses Einsatzes wird die Knochenkohle gegen den Rand der Glühcylinder geführt und bewegt sich über die Länge der Glühschicht in den solchergestalt verengten Rohrquerschnitt. Die Ansprüche des Patentinhabers sind folgende: Die beschriebene Einlegung eines Einsatzes nur in den Theil des Knochenkohlen-Glühcylinders, in welchem die Knochenkohle der Rothglühhitze ausgesetzt wird, um die Kohle in möglichst dünner Schicht direkt an den erwärmten Metallwandungen vorbeizuführen und somit eine möglichst gleichmässige Erwärmung derselben zu bewirken. —

Fig. 63.



Ed. Hänel jun.[1]) (in Sudenburg-Magdeburg) liess sich einen Knochenkohle-Glühcylinder *mit innerem Heizrohr* patentiren (D. R. P. Nr. 6446 v. 8. Dec. 1878). Der Gegenstand des Patentes besteht in einem eigenthümlichen Gefäss zum Glühen der Knochenkohlen, welche hauptsächlich zur Filtration des Zuckersaftes benutzt werden, und es bezweckt das Gefäss die Beseitigung der den bisher üblichen Glühcylindern anhaftenden Uebelstände, welche 1) in einer ungleichförmigen, nach den innersten Kohlenschichten hin beträchtlich abnehmenden Erhitzung; 2) einem allmäligen Verbrennen der Gefässwände und 3) einer unvortheilhaften Ausnützung des Brennmaterials bestehen. Während die bisherigen Glühcylinder aus einfachen Röhren, meist von ovalem oder kreisförmigem Querschnitt bestehen, die in ihrem Innern die Knochenkohlen aufnehmen und ausserhalb von den Feuerungsgasen umspült werden, so dass die Wärme dicke Schichten oder Lagen von Kohlen durchdringen muss, um nach den innersten Kohlentheilchen zu gelangen, beruht der neue Glühcylinder auf der Anbringung eines inneren Heizrohres, welches eine gleichzeitige Heizung von innen und aussen ermöglicht. Dieser Glühcylinder kann ebensowol mit ovalem oder kreisförmigem, als auch mit jedem anderen passenden Querschnitt ausgeführt werden und die Gruppirung der verschiedenen Cylinder, welche zu einem Ofen gehören, kann in der bislang üblichen, sowie auch in beliebig abweichender Art und Weise geschehen. In den nebenstehenden Figuren ist beispielsweise ein Glühcylinder von kreisförmigem Querschnitt dargestellt, und zwar als Verticalschnitt in Fig. 64 und als äussere Ansicht in Fig. 65. Die Fig. 66 und 67 zeigen Schnitte nach den Linien *A-B* und *C-D*. Central durch das aus Ober-, Mittel- und Untertheil bestehende Rohr *a* geht die engere Heizröhre *b*. Dieselbe ist durch zwei gleiche hohle Stege *c* und *d* mit dem äusseren Rohrmantel *a* verbunden. Der untere Steg *c*, dessen Querschnitt in Fig. 67 dargestellt ist, bildet gleichzeitig die Einlassmündung für die Feuerungsgase, welche durch die Heizröhre *b* strömen. Ebenso dient der identische obere Steg *d* als Ausgangsmündung

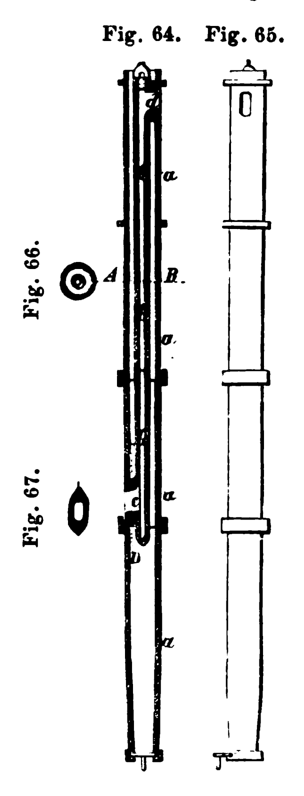


Fig. 64. Fig. 65. Fig. 66. Fig. 67.

1) Ed. Hänel jr., Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 10 p. 148; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 9 p. 871; Chem. Zeit. 1879 Nr. 37 p. 529.

und ist an der entgegengesetzten Seite angebracht. Die Knochenkohlen werden von oben in den ringförmigen Raum zwischen *a* und *b* eingefüllt und sinken allmälig nach Maassgabe der Kohlenmengen, die dem Untertheil entnommen werden, herab, bis sie selbst geglüht in dem Untertheil anlangen, um schliesslich ebenfalls beseitigt zu werden. Die frischen Feuerungsgase treten ungefähr in der Höhe der Mündung *c* ein und theilen sich in zwei Theile, von denen der eine erst den Mittel- und dann den Obertheil des Rohres *a* umspült, während der andere durch *c* in das Heizrohr *b* gelangt, und nachdem er dieses passirt hat, durch *d* wieder austritt. Bei der geringen Dicke der Kohlenschicht in dem Ringmantel zwischen *a* und *b* und bei der gleichzeitigen Erhitzung von innen und aussen ist die Anwendung eines schwächeren Feuers, das die Röhren nicht mehr beschädigt, zulässig und es findet eine gleichförmigere und raschere Erhitzung statt. — F. Ilgen[1]) schildert ausführlich die Fabrikation der Knochenkohle nach dem sogenannten Topfsystem. Die Abhandlung ist nichts weiter als eine Reproduktion alt- und allbekannter Dinge. —

In Armengaud's *Publication industrielle*[2]) finden sich die von T. Schreiber (in Saint Quentin, Aisne) in Paris 1878 ausgestellten Vorrichtungen für die Herstellung und Wiederbelebung der Knochenkohle beschrieben. Die zur Zeit noch vielfach angewendeten Methoden zur Wiederbelebung der Knochenkohle sind weit entfernt davon, ein gutes Produkt zu liefern; das Ausglühen geschieht meistenstheils in so dicken Schichten, dass, um die in dem Innern der Röhren enthaltene Kohle auf eine Temperatur von 375° zu bringen, nothwendiger Weise die mit den Wänden der Röhren in Berührung kommenden Kohlentheilchen überhitzt werden müssen. Hierdurch schliessen sich aber die Poren, die Körner erhalten eine glatte Oberfläche und es treten auch noch andere Aenderungen ein, die der Kohle nach 10 oder 12 Mal mit ihr vorgenommenen Wiederbelebungen den grössten Theil ihrer für die Fabrikation wirksamen Eigenschaften entziehen. Ferner sind die vielfachen Manipulationen, welche ausserdem mit der Knochenkohle vorgenommen werden, Veranlassung zu einem ganz bedeutenden Verlust an Kohle. Das Einschaufeln derselben in die Karren, der Transport in diesen, das Umrühren auf den Vorwärmplatten der Oefen, der Transport nach den Aufbewahrungsbehältern und nach den Filtern, alles dies reibt die einzelnen Körner gegen einander ab, erzeugt eine Menge Staub, und da dieser beim Waschen mit dem Wasser fortgeführt wird, so entsteht eben so viel Verlust an Knochenkohle. Um die so eben angedeuteten Uebelstände zu beseitigen, combinirte Schreiber sein neues System von Apparaten, hauptsächlich

---

1) F. Ilgen, Chem. Zeit. 1879 Nr. 14 p. 161.
2) T. Schreiber, Armengaud, Publication industrielle XXV Septbr. 1879; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 23 p. 329.

aus einer Waschmaschine, einem Wiederbelebungsofen und einem Elevator bestehend.

α) Die Waschmaschine. In diesem Apparate, welchen der Erfinder „rotirende Universal-Waschmaschine mit freiem Fall“ nennt, wird die Knochenkohle mit einer gewissen Menge Wasser auf eine bestimmte Höhe gehoben und fällt dann in den Apparat zurück. Bei dieser Bewegung zerstreuen sich die einzelnen Körner, dringen in Folge der ihnen ertheilten Bewegung durch die Wassermasse hindurch und waschen sich so ohne Stoss, also auch ohne mechanische Abnutzung und Staubbildung. Die Waschmaschine besteht aus einem horizontal gelagerten, hohlen Cylinder von ungefähr 2 Meter Länge und 0,70 Meter Durchmesser, in dessen Innerm sich der Längsrichtung nach zwei krumme, etwas schraubenförmig gewundene Schaufeln befinden, welche, an dem Mantel festsitzend, den Umfang des Cylinders in zwei gleiche Theile theilen. Aeusserlich trägt der Cylinder an jedem Ende einen glatten Laufring, mit welchem er auf je zwei Laufrollen aufruht. Letztere werden durch Lager gestützt, die auf einer durchgehenden Grundplatte befestigt sind. Zwei dieser Laufrollen sind durch eine gemeinsame, dem Cylinder also parallel liegende Welle mit einander verbunden, tragen, mit sich aus einem Stück gegossen, kleine Triebe und greifen mit diesen in Zahnkränze ein, welche den Cylinder ebenso wie seine Laufringe äusserlich umgeben und mit diesen in fester Verbindung stehen. Der Betrieb der Waschtrommel wird durch eine auf das Ende der Vorgelegewelle aufgesetzte Riemscheibe vermittelt. Um die Knochenkohle zu waschen, lässt man in das eine Ende der rotirenden Trommel einen Wasserstrahl eintreten, während ein an dem andern Trommelende angebrachtes Rüttelwerk hier die Knochenkohle in die Waschtrommel ununterbrochen hineinfördert. Während sich nun die Waschtrommel dreht, heben die in ihr angebrachten Schaufeln die sich auf dem Boden des Wasserinhaltes ansammelnde Kohle in die Höhe, nehmen dabei in Folge ihrer eigenthümlichen Form gleichzeitig eine gewisse Menge Wasser mit und lassen dann, in einer gewissen Höhe angelangt, Wasser und Kohle in das in dem unteren Theil der Trommel befindliche Wasser hinunterfallen. Dieser Vorgang wiederholt sich bei jeder Trommelumdrehung zwei Mal und da die beiden Schaufeln der Trommel eine schraubenförmig gewundene Gestalt haben, so wird die Kohle gleichzeitig auch nach dem andern Trommelende hin bewegt, aus welchem sie nach einer gewissen Anzahl von Trommelumdrehungen durch dieselben Schaufeln hinausgeworfen wird. Da die Kohle hier eine nicht unbedeutende Menge Wasser mit sich nehmen würde, so ist, um dieses zu vermeiden, der letzte Theil der Trommel als Sieb gestaltet, durch welches das Wasser abfliessen kann, während die relativ trockene Kohle allein aus der Trommel heraustritt. Diese Waschmaschine bietet mannigfache Vortheile: Die Knochenkohle ist in ihr keinen Schlägen und Stössen durch Flügel, wie in den gewöhnlich hierzu benutzten Maschinen, ausgesetzt, wodurch sonst ein ziemlich bedeutender Material-

verlust verursacht wird; die Waschung geschieht, da Kohle und Wasser einen einander entgegengesetzt gerichteten Weg einschlagen müssen, in rationeller Weise; endlich kann diese Waschmaschine auch als Ersatz für ein Dampffilter benutzt werden, indem man bei ihr nur an Stelle des kalten Wassers kochendes Wasser zur Anwendung bringt.

β) Der Ofen zur Wiederbelebung. Der Ofen besteht aus einer rechteckigen gemauerten Hülle, innerhalb welcher zwei Reihen gusseiserner *gewellter* Retorten, zu jeder Seite des zwischenliegenden Feuerraumes eine Reihe, aufgestellt sind. Jede Retorte besteht aus drei aufeinander gestellten Theilen. Die einzelnen Retorten verlängern sich nach unten in zwei Reihen flacher Gusseisenröhren, welche zum Abkühlen der aus den Retorten in sie hinabgelangenden Knochenkohle bestimmt sind, diese Röhren entfernen sich nach unten weiter und weiter von einander, sind gegen die Retorten unter einem Winkel von 45° geneigt und werden so kräftig von der sie umgebenden Luft gekühlt. Oben schliessen sich an die Retorten zwei Reihen gleichfalls aus Gusseisen gefertigter flacher und ebenfalls *gewellter* Röhren an, welche auf ihrer äusseren, dem Feuerraum abgewendeten Seite Wrasenöffnungen besitzen und von einem gemeinsamen Fülltrichter überragt sind. Die beiden Reihen gewellter Retorten, welche zum Glühen der Knochenkohle bestimmt sind, sind sowol innerlich (auf der dem Feuer zugewendeten Seite), wie auch äusserlich (auf der dem Feuer abgewendeten Seite) mit feuerfesten Thonplatten gepanzert, welche die erzeugte Hitze reguliren und im Innern der Retorten eine gleichmässige Temperatur zwischen 375° und 450° erhalten sollen. Der Zwischenraum zwischen den beiden Retortenreihen, resp. zwischen deren inneren Chamotte-Ausfütterungen, bildet mit dem über den letzteren geschlagenen, feuerfesten Gewölbe den Feuerraum. Der Zwischenraum zwischen den äusseren Chamotte-Umhüllungen und dem umgebenden Mauerwerk bildet zwei vertikale Züge für die Rückkehr des Feuers. Während also die Retorten selbst in jeder ihrer beiden Reihen dicht nebeneinander gestellt sind, lassen ihre nach oben hin gerichteten Verlängerungen (die Vorwärmröhren) Zwischenräume zwischen sich und werden von der abgehenden Hitze des Ofens ganz umspült. Der Gang des Ofens ist folgender: Die Knochenkohle wird in dem oberen Fülltrichter aufgespeichert, fällt aus diesem in die Vorwärmröhren und nach Passirung der doppelten Verbindungshülse in die Retorten. Aus diesen gelangt sie in die sich unten anschliessenden Kühlröhren, um nach der Entleerung im kalten Zustande an geeignetem Orte aufbewahrt zu werden. Die Erhitzung geschieht durch Koksfeuer, welches, bis zu dem Gewölbe aufsteigend, die Innenseite der beiden Retortenreihen bestreicht, sich dann nach rechts und links theilt, an den beiden Aussenseiten der Retortenreihen herniedersteigt, sich darauf wieder zu einem einzigen Zuge vereinigt und zuletzt die Vorwärmröhren erwärmt. Zwischen diesen sind entsprechende Platten zu einer derartigen Leitung und Theilung der Feuerluft angebracht, dass diese die Vorwärmröhren in

wirksamer Weise bestreicht, und dass der sich in den Röhren entwickelnde Wasserdampf durch die erwähnten Wrasenöffnungen ungehindert entweichen kann. In Folge der wellenförmigen Form der Vorwärmröhren und der Retorten wird die in diesem enthaltene Knochenkohle bei jedem Abziehen derselben in rationeller Weise innerhalb der Röhren durch einandergemischt, und es soll gerade hierin ein Hauptvorzug dieses Ofens bestehen. Bei jedem Abziehen der Knochenkohle setzt sich die ganze Knochenkohlen-Säule in plötzliche Bewegung und es wird in Folge der geneigten Flächen der Wellenform die Knochenkohle derart durcheinander gemischt, dass die mit den Wandungen in Berührung gewesene Kohle nach der Mitte der Röhren und die Kohle aus der Mitte nach den Wandungen hin gelangt, was sich ungefähr vierzig Mal während eines vollständigen Niederganges wiederholt.

γ) Der Elevator. Der vorliegende Apparat wurde behufs Beseitigung der Becherelevatoren und des Schubkarrentransports, bei welchen älteren Transportvorrichtungen viel Knochenkohle durch Pulverisiren ihrer Körner vergeudet wird, zusammengestellt. Der neue Apparat ist sehr einfach construirt und arbeitet selbstthätig. Das Gestell des Aufzuges bilden zwei senkrecht stehende, hölzerne Pfosten, gegen welche zwei Rundeisenstäbe als Leitschienen befestigt sind. Die Förderschale besteht aus einem eisernen, an ihren vier Ecken mit Leitrollen versehenen Rahmen, welcher einen umkippbaren Kasten trägt. Derselbe bewegt sich zwischen den genannten Leitschienen in die Höhe, kippt, oben angekommen, selbstthätig um und entleert sich hierdurch seines Inhalts. Die Aufwärtsbewegung geschieht durch eine in der Mitte des Fördergestells befestigte Gall'sche Kette, welche, oben über eine entsprechend gelagerte Führungsrolle geleitet, nach unten zurückkehrt und hier durch einen Aufzugsmechanismus getrieben wird. Letzterer besteht aus einer Kettennuss, zwei Zahnrädern und einer festen und losen Riemscheibe. Die Bewegungsübertragung geschieht mittelst Riemens von der allgemeinen Transmission aus. Wird der Elevator in Gang gesetzt, so erhebt er sich und sinkt dann nach selbstthätiger Entleerung der Knochenkohle, ebenfalls selbstthätig durch sein eigenes Gewicht hinab. Eine an der Aufzugsvorrichtung angebrachte Bremse erlaubt, die Geschwindigkeit des Niedergehens mittelst eines Handhebels zu reguliren. Auch dieser Apparat trägt dazu bei, die mit der Knochenkohle vorzunehmende Zahl der anderen Hantirungen möglichst herabzuziehen, auf welchen Umstand der Urheber ein besonderes Gewicht legt. Beachtenswerth ist deshalb auch die allgemeine Disposition eines Filterraumes, bei welcher derselbe Gesichtspunkt maassgebend gewesen ist. Die einzelnen Filter sind um die Cisternen herum im Kreise gruppirt, so dass sich ihr Inhalt direkt in die letzteren ohne irgend welchen anderen Transport entleeren kann. Die Cisternen sind im Grundriss trapezförmig, ihre breiteren Seiten den Filtern, ihre schmäleren dem Mittelpunkte des Kreises zu gerichtet. Den Mittelpunkt selbst bildet der zur Wasch-

maschine führende Trichter. Die Waschmaschine steht so, dass sie die gewaschene Kohle direkt in die unter dem Fussboden befindlichen Dampffilter überführt, neben welchen der Elevator seine Stelle findet. Dieser hebt die Knochenkohle in die Höhe und stürzt sie in den gemeinschaftlichen Trichter des Wiederbelebungsofens. Aus diesem wird sie endlich im kalten Zustande in Säcken gefüllt oder in sonst anderer Weise zur späteren Verwendung aufbewahrt. Diese ganze Methode der Wiederbelebung und Behandlung der Knochenkohle giebt so vorzügliche Resultate, dass man (nach den Ansichten der französischen Techniker. d. Red.) schwerlich durch irgend ein anderes Verfahren zu einem geringeren Abgang gelangt; ebenso ist die Qualität der wiederbelebten Kohle eine so gute, dass dieselbe selbst nach ungefähr zwanzig wiederholten Wiederbelebungen noch eine beträchtliche Absorptionskraft und entfärbende Wirkung besitzt. Nach Versuchen, von Vivien (Chemiker in Saint-Quentin) angestellt, absorbiren 100 Kilogrm. neue Knochenkohle, 1,902 Kilogrm. Kalk, 0,889 Kilogrm. Salze und 21,88 Proc. der färbenden Substanzen, dagegen die nach vorliegender Methode wiederbelebte Kohle 1,642 Kilogrm. Kalk, 0,800 Kilogrm. Salze und 17,97 Proc. der färbenden Substanzen. —

J. W. Klinghammer[1]) (in Braunschweig) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 6701 vom 18. Februar 1879) auf einen automatisch wirkenden Apparat zur Wiederbelebung der Knochenkohle. Die Wiederbelebung der Knochenkohle durch Erwärmung in den Glühcylindern der Knochenkohlenöfen der Zuckerfabriken zerfällt in zwei Funktionen: 1) Beseitigung des Wassers; 2) Erwärmung der getrockneten Kohle auf 400—500° C. zur Zerstörung organischer Substanzen. Die Wärme der Wandungen der Glühcylinder wird in den oberen Schichten derselben durch den sich aus den nassen Kohlen, die mit den Wandungen in direkter Berührung sind, entwickelnden Wasserdampf übertragen. Die Ueberführung der Wärme von den Glühcylinderwandungen in das Innere der trockenen Kohle ist dagegen sehr unvollkommen, da sowol Kohle als die umgebende trockne Luft schlechte Wärmeleiter sind. Die zur Zerstörung der organischen Substanzen nöthige Temperatur ist 430—500° C. Vollständig ist Knochenkohle wiederbelebt, wenn sie durch ihre ganze Masse dieser Temperatur ausgesetzt wurde. Wenn in den gegenwärtig üblichen Glühcylindern die innerste Schicht einer Masse trockener Knochenkohle auf 500° C. erwärmt werden soll, müssen die äusseren die Wärme schlecht leitenden Schichten viel höheren Temperaturen ausgesetzt werden, wodurch eine theilweise Zersetzung der Knochenkohle und ein Zusammensintern derselben entsteht, was nicht nur die absorbirende

1) J. W. Klinghammer, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 15 p. 224; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Okt. p. 940.

Wirkung derselben beeinträchtigt, sondern auch die Veranlassung zur nachtheiligen Färbung (grau) des filtrirten Zuckersaftes giebt. Soll Knochenkohle durch den Glühprocess gereinigt werden, ohne dass diese Gefahren eintreten, so darf die Erwärmung derselben 470—500° C. nicht überschreiten, da bei höherer Temperatur der Kohlenstoff der Kohle auf die in demselben absorbirten schwefelsauren Alkalien reducirend wirkt. Findet die Erwärmung der trocknen Knochenkohle durch den ganzen Raum derselben mittelst die Wärme gut leitender Substanz statt, so tritt die reducirende Wirkung des Kohlenstoffs nicht ein. Der Verf. hat nun Apparate (in der Originalabhandlung abgebildet und ausführlich beschrieben) dargestellt, die diesen Bedingungen entsprechen. Die durch Gährung oder Behandeln mit Wasser, Alkalien oder Säuren gereinigte oder auf einer Waschmaschine von mechanischen Unreinigkeiten befreite Knochenkohle wird mittelst eines Fahrstuhls auf eine gusseiserne Darre geführt, welche in der Neigung des Winkels aufgestellt ist, unter welchem die betreffende Knochenkohle, wenn trocken, rutscht (Böschungswinkel). Alternirend gestellte pyramidale Ausbuchtungen der Darrplatten verhindern die am oberen Ende aufgegebene Kohle sofort nach dem unteren Theil der Darre zu rutschen und bewirken eine Aufstauung, deren Abfluss, wie aus der graphischen Darstellung ersichtlich ist, durch das Bedürfniss des Glühofens regulirt wird. Von der Darre fällt die erwärmte und getrocknete Knochenkohle in einen Sammelrumpf, dessen unteres Ende in den für die weitere Erhitzung bestimmten Raum eintaucht. Die gleichmässige Erwärmung der Kohle kann in zweierlei Weise bewirkt werden: a) Entweder durch geschlossene Eisenrohre, welche zur Hälfte des Rohrinhaltes mit Quecksilber oder Paraffin oder anderen in hohen Hitzegraden Dampf bildenden Körpern, die dabei keine Zersetzung erleiden, gefüllt sind, und mit dem einen Ende in einer entsprechenden Heizvorrichtung liegen. b) Durch überhitzten Wasserdampf.

1) Die Erwärmung der Eisenrohre wird folgendermaassen bewirkt. Der Glühraum ist ein mit Luftschicht und isolirendem Mauerwerk umgebener Blechkasten, der über seine ganze Breite mit Röhren versehen ist, welche nach dem Feuerraum schwach geneigt liegen, und in denselben in den verschiedenen Lagen des Heizraums 100 bis 200 Millim. je nach dem Höhenabstand vom Rost hineinragen. Die Röhren haben 25 Millim. lichte Weite und 8—9 Millim. Wandstärke und werden vor der Benutzung auf 200 Atmosphären hydraulischen Druck probirt. Dieselben sind vor dem Zuschweissen an den Enden zur Hälfte des Volumens mit reinem Paraffin oder Quecksilber (Naphtalin etc.) gefüllt. Die Erwärmung überträgt sich durch die erzeugten Dämpfe des Rohrinhaltes und steigt mit der Spannung derselben. In drei verschiedenen Höhenlagen des Apparates liegt an Stelle eines Rohres ein Quecksilberpyrometer, welches die genaue Ablesung der Temperatur in der Kohle ermöglicht. Da der Temperatur

von 513° C. eine Spannung des gesättigten Quecksilberdampfs von 10 Atmosphären entspricht, so wird die Erwärmung des Ofens so geleitet, dass diese Pyrometer eine Spannung von 9—10 Atmosphären Quecksilberdampf angeben, wobei die mit Paraffin gefüllten Röhren gleiche Erwärmung erfahren. Die Knochenkohle wird durch die dieselbe durchdringenden heissen Eisenröhren auf diese Temperatur erwärmt, die von dem Feuerraum ausgehende Feuerluft zum Erwärmen der Darre benutzt. 2) Der Glühraum besteht aus zwei Abtheilungen. Die untere von ca. 1 Meter Höhe steht wie der Glühofen in Verbindung mit einem gusseisernen Untersatz, an welchem die Vorrichtung zum Abkühlen der geglühten Kohle angebracht ist. Gegen die Abkühlung ist derselbe mit einer die Wärme nicht leitenden Schicht (Mauerwerk) umgeben. Ueber dieser befindet sich die doppelwandige Abtheilung, in welche die von dem Sammelrumpf kommende Knochenkohle zuerst einfällt. Neben der unteren Abtheilung steht ein Ofen, in welchem für jede 200 Millim. Breite des Glühraums ein Dampfwärmeapparat steht, in dem Wasserdampf bis auf 500° C. erwärmt wird. Die Feuerluft dieses Heizraumes wird ausserdem benutzt, um Dampfkesseldampf, ca. 138—145° C., mittelst einer gusseisernen Schlange auf ca. 250—300° C. zu erwärmen und dient dann zum Heizen der Darre. Der durch die gusseiserne Schlange vorgewärmte Dampf tritt in die Dampfwärmeapparate. Dieselben bestehen aus zwei gusseisernen Platten, welche zur Erzielung einer möglichst grossen Oberfläche mit dreikantigen, gerundeten oder polygonalen Erhöhungen versehen sind und die zur Leitung des Dampfes über einen möglichst langen Weg durch den Querschnitt der Platten Querrippen tragen, welche der Circulation des Dampfs einen möglichst langen Weg durch den Querschnitt der Dampfwärmeapparate anweisen.

Mittelst eines Stutzens wird der Ausgang des Dampfwärmeapparates mit dem Kohlenglühraum durch Rohre in Verbindung gesetzt. Sämmtliche Rohre sind mit drei Reihen Ausblaseöffnungen versehen, von welchen die eine am tiefsten Punkte des Rohres, die beiden andern je unter ca. 45° zu der vertikalen Axe des Rohres seitlich nach unten ausmünden. In jeder der Reihen sind in entsprechenden Abständen 25 Millim. Oeffnungen von 0,4 Millim. Querschnitt angebracht. Da der ausströmende Wasserdampf von 400—500° C. die eisernen Rohre an den Ausströmungsstellen stark angreift und eine gleichmässige Vertheilung des Wasserdampfs in der Knochenkohle eine wesentliche Bedingung der gleichmässigen Wirkung des Apparates ist, so werden an den Ausblasestellen kleine Cylinder von Chamotte oder Porcellan eingesetzt, welche mit der entsprechenden Dampfausströmungsöffnung versehen sind. Der über den ganzen Querschnitt des Glühraums nach unten ausströmende Dampf überträgt seine Temperatur an die Knochenkohle, deren Erwärmung durch eingelegte Quecksilberpyrometer bestimmt werden kann. Darauf steigt der Dampf durch die in der obern Abtheilung befindliche Knochenkohle und überträgt derselben

seine Temperatur, steigt über die oberste Schicht derselben in den leeren Theil des umgebenden Doppelmantelraums, um die Abkühlung des oberen Theils des Apparates zu verhindern. Condensirtes Wasser wird durch entsprechende dachartige Vorsprünge von dem inneren Umfangsblech abgeführt, um nicht wieder eine Verdampfung dieses Wassers durch die innere Wärme des Apparates zu bedingen, was eine Abkühlung desselben hervorrufen würde. Das im unteren Theil des äusseren Umfangsraums sich sammelnde Wasser und überschüssiger Dampf entweichen durch ein Rohr. Gleichgültig, ob die Erwärmung durch eiserne Rohre oder durch überhitzten Wasserdampf bewirkt wird, werden mit dem gusseisernen Untersatz die Abkühlungskästen verbunden, dünnwandige, luftdichte Blechgefässe von ca. 3 Meter Höhe, der Länge des Glühapparates und einer Breite von oben 15 Centim., unten 10 Centim. Unter jedem dieser Abkühlungsprismen befindet sich eine selbstthätige Abzugsvorrichtung und eignet sich dazu vorzüglich der Seyferth'sche Abzugsapparat, dessen Bewegungsgeschwindigkeit der geforderten Leistung des Ofens entsprechend regulirt wird. Unterhalb der Abzugsvorrichtung befinden sich Wagen, mit welchen die Knochenkohle direkt nach den Filtern gefahren werden kann. Der Betrieb des Ofens ist sehr einfach. Ist die mechanische Bewegung der Abzugsvorrichtung dem Bedarf entsprechend regulirt, so besteht die Bedienung des Apparates in derartiger Heizung der eisernen Heizrohre oder des Dampfwärmeapparates, dass die Quecksilberpyrometer eine Temperatur von 450—500° C. in dem Glühraum der Kohle im unteren Theile des Glühapparates anzeigen; ausserdem in regelmässiger Zufuhr der wiederzubelebenden Kohle auf die Darre und Transport der geglühten Kohle nach den Filterapparaten. Der Patentinhaber macht Anspruch auf den beschriebenen automatischen Apparat zur Wiederbelebung von Knochenkohle nebst den Einrichtungen zum gleichmässigen Erwärmen der Kohle, nicht über 530° C., entweder mittelst eiserner Rohre, in welchen hochgespannte Dämpfe von Quecksilber oder Paraffin, oder andere schwersiedende und dabei nicht zersetzbare Substanzen die Erwärmung übertragen, oder mittelst der in den beschriebenen Apparaten erzeugten überhitzten Wasserdämpfe, die mittelst Rohre, deren Ausblaseöffnungen mit nicht schmelzbaren Materialien ausgekleidet sind, in die Knochenkohle eingeführt werden, sowie die beschriebene Darrvorrichtung mit selbstthätiger Bewegung der Knochenkohle über die Darrfläche. —

Eine Vorrichtung zum Entleeren und Abziehen von Knochenkohleglühöfen liess sich August Seyferth[1]) (in Braunschweig) patentiren (D. R. P. Nr. 6642 vom 17. Novbr. 1878). An Stelle der bei den Glühöfen üblichen Schieber oder der Abzugs-

1) August Seyferth, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 8 p. 121.

vorrichtungen mit gemeinschaftlichem Plattenschieber, verwendet der Patentinhaber rotirende Trommeln, welche mit radialen Scheidewänden versehen sind, zwischen denen ein genau bemessenes Quantum Knochenkohle bei jeder Umdrehung der Trommel aufgenommen wird. Unterhalb jeder Reihe der Glühcylinder im Knochenkohlenglühofen befindet sich ein gemeinschaftliches Sammelgefäss (in der Patentschrift abgebildet), welches mit dem unteren Ende über einer Abzugstrommel steht, oder jedes der Kühlrohre mündet mit entsprechender Oeffnung über dieser Trommel. Im ersteren Falle münden sämmtliche Rohre je einer Glührohrreihe in den oberen Theil des Reservoirs. Die Oberkante dieses Kastens ist höher, als die untere Ausflussmündung des Glührohres, damit die Knochenkohle sich in dem Zwischenraume unter dem Böschungswinkel aufstauen kann. Ist daher die untere Oeffnung des Kastens geschlossen, so kann nur so viel Kohle aus den Glührohren auslaufen, bis dieselbe sich unter dem Böschungswinkel in diesem Kasten aufstaut. Auf die Kästen können oberhalb der Kohle entsprechend ausgeschnittene Blechdeckel gelegt werden, um die Kohle vor Staub zu schützen. Unter jedem dieser Kästen befindet sich eine Trommel mit acht gleichen Abtheilungen, deren Wellen auf einem Gestell liegen und durch gezahnte Räder in gleichmässige Bewegung, sei es mittelst Handkurbel, sei es mittelst Riemscheiben, versetzt werden. Die aus den Kästen auslaufende Kohle stellt sich in den Trommelabtheilungen jeweilig unter dem Böschungswinkel ein. Wird dann die Trommelwelle gedreht, so entleeren sich die gefüllten Abtheilungen in einen untergestellten Behälter oder Transportwagen, während die Kohle wieder die ganz oder theilweise vorgerückten Abtheilungen der Trommel füllt. Bei jeder ganzen oder theilweisen Umdrehung der Welle wird ein bestimmtes Maass Knochenkohle dem Sammelgefäss und somit dem Glühcylinder entnommen. Der Patentinhaber erhebt folgende Ansprüche: Die beschriebene Vorrichtung zur gemeinschaftlichen Entnahme von gleichmässigen Quantitäten Knochenkohle aus einem Glühofen mittelst radial getheilter Trommeln, die so unterhalb der Knochenkohleglühcylinder angebracht sind, dass die Knochenkohle selbst vermöge ihrer Einstellung in bestimmte Lage die Auslauföffnung dieser Cylinder oder eines gemeinschaftlichen Reservoirs für die Kohle einer grösseren Anzahl Cylinder verschliesst. —

Eine selbstthätige Strahlenspodiumwäsche haben Pittrof, Havelka und Mész[1]) (in Karolinenthal bei Prag) construirt (D. R. P.). Dieselbe bezweckt ein gediegenes Waschen des Spodiums, was mittelst der bisher verwendeten Maschinen nicht erreicht wurde, sondern auch einen grossen Aufwand an Arbeitskräften und grösseren Wasserverbrauch erforderte, während zugleich das Spodium durch Rühren mit Schaufeln zerbröckelte. Es werden daher

---

1) Pittrof, Havelka und Mész, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 3 p. 37.

bei vorliegendem System keine Schaufeln etc. verwendet, sondern das Reinigen erfolgt mittelst Wasserstrahlen, welche auf das auf einer aus mehreren schiefen Ebenen verschiedener Neigung herunterrutschende Spodium geleitet werden. Die Wäsche besteht der Hauptsache nach aus einer Rinne von Eisenblech mit einer Neigung von etwa 18°. Der Boden der Rinne ist doppelt; der obere besteht aus neun Theilen von verschiedener Neigung. Am oberen Ende der Rinne ist ein Trichter angebracht. Unter der Wäsche befindet sich ein Kasten aus Holz oder aus Mauerung, der in einzelne Abtheilungen eingetheilt ist; die Querwände dieser Abtheilungen sind von verschiedener Höhe. Der Vorgang bei der Arbeit ist folgender:

Das zum Waschen bestimmte Spodium wird in den Trichter gebracht, der Hahn entsprechend geöffnet, die Wasserstrahlen treiben das Spodium nach unten, die eines anderen Rohres arbeiten jedoch gegen die Richtung der Strömung des Spodiums. Auf diese Weise wird die Geschwindigkeit der Bewegung, welche das Spodium von der Wirkung der Strahlen des Rohres bekommt, vermindert, das Wasser aber gezwungen, durch die Löcher des Siebes auf den unteren Boden abzufliessen. Auf diese Weise wird ein Theil des Schmutzes von dem Spodium abgesondert; das Spodium bewegt sich weiter, gelangt auf ein Sieb, durch welches noch das übrige Wasser abfliesst, jedoch gleich der Wirkung der Strahlen des Querrohres ausgesetzt wird. Das Spodium häuft sich in der Vertiefung an, wird aber von den Strahlen des Querrohres wieder in Bewegung gesetzt, und da das Blech keine Oeffnungen hat, so schwimmt das Spodium bis auf das Sieb, woselbst das Wasser durch die Löcher desselben abfliesst. Durch die Wirkung der Strahlen eines Rohres wird die Geschwindigkeit des sich bewegenden Spodiums mit Wasser vermindert und dieses häuft sich in der Vertiefung abermals an. Die Anhäufung hat den Zweck, dass das von oben nachströmende schmutzige Wasser angehalten und gezwungen wird, möglichst gänzlich auf den unteren Boden abzufliessen. Dasselbe wiederholt sich, bis endlich das Spodium auf das Ende der Rinne gelangt und hier in einen Kasten mit noch etwas Wasser fällt. Das schmutzige Wasser läuft von dem Unterboden ab. Die abgesetzten gröberen Theile des Spodiums können wieder zur weiteren Benutzung verwendet werden, während die kleineren nach dem Lager kommen. Das Spodium wird entweder mit Schaufeln oder mit einem Kastenaufzug in die Spodiumausdämpfer geschafft. Diese Wäsche bietet nach den Patentinhabern folgende Vortheile: 1) Das Spodium wird beim Waschen nur der Wirkung des Wassers ausgesetzt, daher hat man eine sehr kleine Abnutzung des Spodiums; 2) wird an Arbeitskräften, daher auch an Spodium erspart; 3) wird eine Regelmässigkeit in der Arbeit eingeführt und zugleich eine Controle geschafft, welche nicht erlaubt, weder ohne Wasser noch mit zu viel Wasser zu arbeiten; 4) alle Eisenbeimischungen, Steine etc. bleiben auf dem Siebe; 5) das Spodium wird stets rein ohne Staub erhalten; 6) der Wasserverbrauch ist ein

kleinerer als bei anderen Maschinen; 7) die ganze Maschine nimmt einen kleinen Raum ein. —

Jos. Pleskot[1]) schlägt vor, die Aussüsswässer von der Knochenkohle zum Kalklöschen zu verwenden. — R. Stutzer[2]) erörtert auf Grund seiner (im Laboratorium von Dr. Brockhoff ausgeführten) Versuche alle Kautelen, die bei der Bestimmung des Wassergehaltes der neuen Knochenkohle beobachtet werden müssen, damit das Ergebniss ein brauchbares sei. — Emil Barbet[3]) hat eine umfang- und lehrreiche Abhandlung veröffentlicht über die Rolle der Knochenkohle in der Zuckerindustrie, die sowol die Geschichte der Anwendung der Knochenkohle als auch ihre Eigenschaften und deren zweckmässigste Verwerthung in der Fabrikation des Zuckers in eingehender Weise schildert. Die Arbeit lässt sich nicht im Auszuge wiedergeben. — Eine Abhandlung ähnlicher Tendenz schrieb H. Pellet[4]). — G. J. Meyer[5]) (in Holzminden) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 5633) auf Ersatz der Knochenkohle bei der Filtration des Rübensaftes. Patentinhaber ersetzt nämlich die Knochenkohle durch Kies oder Sand, dessen Körner die Grösse eines Hirsekorns bis zu der einer Erbse haben. Auch die Anwendung von künstlichen und natürlichen Silicaten, sowie von Schlackenwolle für den genannten Zweck wird beansprucht. Der über Kies filtrirende Rübensaft zeigt nach kurzer Zeit denselben Grad von Reinheit wie der durch ein Kohlefilter laufende. Diese Ersetzung der Kohle durch Kies u. s. w. gestattet ganz bedeutende Ersparnisse (manches andere vorausgesetzt, worüber sich erst die Praxis aussprechen muss. d. Red.). —

Verfälschung der Knochenkohle. Im schlesischen Verein für Rübenzuckerindustrie machte Hulwa[6]) darauf aufmerksam, dass die Knochenkohle in neuerer Zeit namentlich *durch Steinkohle* verfälscht wird. Da man jetzt zur Darstellung von Spodium entleimte Knochen verwendet, welche einen niedrigern Kohlenstoffgehalt im Spodium bedingen, so giebt man Zusätze, um den Kohlenstoffgehalt zu erhöhen und hat man dazu Steinkohle verwendet, welche dem Knochenschrot

---

1) Jos. Pleskot, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar.-Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 11 p. 868.

2) R. Stutzer, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 August p. 815.

3) Emil Barbet, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 5 p. 68; 7 p. 97; 8 p. 115.

4) H. Pellet, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 26 p. 374.

5) G. J. Meyer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1028; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Aug.-Sept. p. 641; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 2 p. 21; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 210.

6) Hulwa, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 101.

vor dem Brennen zugesetzt wird, wobei sie verkokt und eine eigenthümliche dem Spodium ganz ähnliche Struktur annimmt, so dass es äusserst schwierig ist, die Koksstückchen vom Spodium zu unterscheiden. Die Verfälschung lässt sich nur durch Untersuchung auf Phosphorsäure konstatiren. Hulwa hat eine derartige Verfälschung bis zu 10 Proc. gefunden. Diese Koksstückchen geben beim Verbrennen kein Bitumen ab, und verbrennen zu einer röthlichen Asche, welche nur 10—11 Proc. beträgt, während Spodium 80 Proc. Asche hinterlässt. Solches mit Steinkohle verfälschtes Spodium muss einen sehr hohen Kohlenstoffgehalt haben, und rechtfertigt ein solcher den Verdacht; Hulwa fand bis 14 Proc. Kohlenstoff, wobei die Verfälschung 10,5 Proc. betrug. Die Vermischung ist nicht gleichmässig, weil auf dem Transport durch Schütteln eine Entmischung in Folge des verschiedenen Gewichts eintritt, und muss eine verdächtige Kohle erst ausgeschüttet und gut gemischt werden, ehe man Muster zur Untersuchung nimmt. — Eine andere Art der Verfälschung der Knochenkohle beobachtete A. Petermann[1]) in Gembloux in Belgien. Die vom Verf. bis jetzt noch nicht beobachtete Verfälschung betraf eine zu Düngezwecken verwendete gebrauchte Knochenkohle der Zuckerfabriken und weist derselbe, in Folge seiner Beobachtung auf's Neue darauf hin, wie sehr der Landwirth, selbst bei Ankauf industrieller Abfälle, auf der Hut sein muss. Die Knochenkohle ist nicht nur Verfälschungen mit Sand, Asche, Erde etc. ausgesetzt, sondern wird gegenwärtig auch mit dem sogenannten „Potaschenschlamm“ vermischt, welcher bekanntlich bei dem Auslaugen der Rübenschlempekohle als dunkelschwarzes, feuchtes Pulver zurückbleibt. Wenn nun zwar auch, nach früher vom Verf. mitgetheilten Analysen, der Potaschenschlamm selbst Düngewerth besitzt (er enthält, je nach der mehr oder weniger vollkommenen Auslaugung, 1,48—1,69 Phosphorsäure und 0,0—3,55 Proc. Kali), so bewirkt sein Zusatz zur gebrauchten Knochenkohle, die im Mittel 18—25 Proc. Phosphorsäure enthält, doch jedenfalls eine beträchtliche Werthverminderung derselben. Uebrigens ist noch zu bemerken, dass der Potaschenschlamm fast immer Cyan- und Schwefelverbindungen enthält, welche beide der Vegetation entschieden schädlich sind, weshalb man auch diese Rückstände nie frisch anwenden darf, sondern vor dem Ausstreuen entweder in Haufen, unter öfterem Umschaufeln, der Luft aussetzen, oder vor dem Winter auf Feldern anwenden muss, welche Sommerfrüchte zu tragen bestimmt sind. Vernachlässigt der Landwirth dennoch die ihm so oft gemachte Empfehlung, nach Analyse zu kaufen, so setzt er sich nicht nur der Gefahr aus, in Bezug auf den Phosphorsäuregehalt seiner Knochenkohle betrogen zu werden, sondern auch seinen Ernten durch Anwendung giftiger Substanzen zu schaden. —

1) A. Petermann, Bullet. de la station agricole de Gembleux 1879 Nr. 16; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 11 p. 179.

Literatur über Zuckerfabrikation.

1) H. Landolt: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die praktischen Anwendungen desselben. Braunschweig 1879. Fr. Vieweg u. Sohn.

Ist auch das optische Drehungsvermögen organischer Körper schon längst in der chemischen Analyse, namentlich zur quantitativen Bestimmung des Zuckers mit grösstem Erfolge benutzt worden, so fehlte es doch bisher an einem Werke, welches eine Gesammtübersicht über die Leistungen auf diesem Gebiete gegeben hätte. Der Verf. hat durch die Herausgabe des vorliegenden Buches diesem Mangel in der vorzüglichsten Weise abzuhelfen verstanden. Er giebt in seinem Werke die vollständige Theorie der Cirkularpolarisation, die Lehre von dem specifischen Drehungsvermögen und die Methoden zur Bestimmung desselben. Es werden die Polarisationsapparate von Wild, Mitscherlich u. A. in mustergiltigen Holzstichen dargelegt und bis ins Kleinste erläutert, sodann die Saccharimeter von Soleil-Ventzke-Scheibler, Soleil-Dubosq und Wild erklärt. Die Umrechnung der Ventzkegrade in Kreisgrade, die Berechnung der specifischen Rotation und der Procentgehalte aus der Ablenkung mit Hilfe eines einfachen Faktors, erleichtert dem Chemiker das Arbeiten mit dem Polarisationsinstrument ausserordentlich, ohne dass derselbe sich um die Theorie weiter zu kümmern braucht. Durch diesen Umstand wird das theoretisch so vollendete Buch zu einem eminent praktischen, welches jedem, der mit Zuckeranalysen sich zu befassen hat, auf das angelegentlichste empfohlen sei. Es ist dabei jedoch der Umstand nicht zu übersehen, dass der Verf. auf das Vorkommen der Maltose in den käuflichen Stärkezuckersorten noch keine Rücksicht genommen hat. —tt.

2) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reichs. Herausgegeben vom Vereinsdirektorium. Verantwortlicher Redakteur Karl Stammer. Neue Folge. Sechzehnter Jahrgang 1879. Berlin, Druck und Verlag der C. Feister'schen Buchdruckerei (L. Mewes).

3) Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie. Wochenblatt für die Gesammtinteressen der Zuckerfabrikation. Herausgegeben von C. Scheibler 1879. II. u. III. Band. Redaktion u. Selbstverlag von C. Scheibler. Berlin SW., Alexandrinenstrasse 24.

4) Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der Oesterreich-Ungarischen Monarchie. Zeitschrift für Landwirthschaft und technischen Fortschritt der landwirthschaftlichen Gewerbe. Redigirt von Otto Kohlrausch. Wien 1879. XVII. Jahrgang. Neue Folge. VIII. Jahrgang. Wien, Buchdruckerei von Ed. Sieger.

5) Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Redigirt von M. Nevole. III. Jahrgang. Prag 1879. Verlag des Vereines der Zuckerindustrie in Böhmen.

6) H. Wichelhaus' (Professor an der Universität Berlin, Mitglied der königl. preuss. Deputation für Gewerbe und des kaiserlichen Patentamtes), Bericht über die Arbeiten der Versuchs-

anstalt des Deutschen Reiches für Zuckerraffination. (Sonderabdruck aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1879.) Berlin 1879. Leonhard Simion.

Vergl. Jahresbericht 1878 p. 869.

7) Le procédé de l'osmose pour l'extraction des mélasses, par MMr. Mathée et Scheibler, à Aix-la-Chapelle. Traduit de l'allemand par Mr. G. Dureau. Paris 1879.

8) Die Fabrikation des Rübenzuckers. Enthaltend: die Erzeugung des Brodzuckers, des Rohzuckers, die Herstellung von Raffinad- und Candiszucker, nebst einem Anhange über die Verwerthung der Nachprodukte und Abfälle etc., zum Gebrauch als Lehr- und Handbuch, leichtfasslich dargestellt von Richard v. Regner. A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig 1879.

9) Jahresbericht über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesammtgebiete der Zuckerfabrikation. Von K. Stammer. 18. Jahrgang. 1878. Mit 37 Holzstichen. Braunschweig 1879. F. Vieweg u. Sohn.

Weit früher als in den Vorjahren ist diesmal der bekannte und allgemein geschätzte Stammer'sche Jahresbericht erschienen, obgleich er noch reichhaltiger ausgefallen ist als seine Vorgänger. Für jeden Zuckerindustriellen ist der Bericht anerkanntermaassen von hohem Werth, da er alles irgend Wichtige, was die Fachliteratur im letzten Jahre geboten, in übersichtlicher, von der kritischen Hand eines hervorragenden Fachmannes ausgeführter Zusammenstellung vorlegt. Unter den jetzigen Verhältnissen verdient besonders hervorgehoben zu werden, dass der Bericht auch bezüglich der für die Besteuerung des Zuckers maassgebenden Verhältnisse ein reiches Material liefert (vergl. Jahresbericht 1877 p. 738; 1878 p. 870).

10) Manuel pratique de la fabrication et du raffinage du sucre de betteraves. Avec 66 gravures. Par le docteur L. Gautier. Paris 1880. E. Savy.

Die Gährungsgewerbe.

A. *Die Gährung im Allgemeinen.*

P. Schützenberger und A. Destrem[1]) veröffentlichten Untersuchungen über die Alkoholgährung und über die Bierhefe. Was zunächst die Hefe betrifft, so haben die Verff. die chemischen Veränderungen studirt, welche die Hefe während ihrer verschiedenen Lebensfunktionen: Respiration, Zuckergährung, Auflösung

1) P. Schützenberger und A. Destrem, Compt. rend. LXXXVIII p. 287, 383, 593; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1008 p. 123; Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 8 p. 271; 12 p. 363; Dingl. Journ. 232 p. 539; 233 p. 152; Zeitschrift f. Spiritusfabrikation 1879 Nr. 21 p. 329; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 670; Industrie-Blätter 1879 Nr. 26 p. 235; Chem. Centralbl. 1879 p. 216 und 312.

in nähere Bestandtheile, Entwickelung und Vervielfältigung in geeigneten Nährflüssigkeiten erleidet. In der vorliegenden Mittheilung beschränken sich die Verff. auf die Vergleichung der Modifikationen innerhalb einer Zuckerlösung mit denen bei Abwesenheit von Zucker, aber unter sonst gleichen Bedingungen. Aus den Versuchen geht zunächst hervor, dass die absorbirten Sauerstoff- oder die zersetzten Zuckermengen innerhalb einer gewissen Zeit proportional der angewandten Hefe und innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Sauerstoff- und Zuckermenge und den Funktionen der Temperatur sind. Es ist hiernach evident, dass die Zeit nicht vernachlässigt werden darf, wenn man verschiedene Versuche unter verschiedenen Bedingungen mit einander vergleichen will. Bringt man 10 Grm. Zucker mit 1, 2, 3, 4 etc. Theilen Hefe zur vollständigen Zersetzung, so sind die Endsysteme nicht mehr vergleichbar, weil die Zeitdauer der Versuche nicht dieselbe ist und bei den länger dauernden die Hefe andere von der Gährung unabhängige Veränderungen erlitten haben kann, welche bei den Versuchen von kurzer Dauer offenbar weniger hervortretend sind. Auf die Einzelheiten der Versuche, welche sich auf die Elementaranalysen und Aschenbestimmungen beziehen, sei verwiesen. In einer Fortsetzung der Arbeit berichtigen die Verff. zunächst die Vorstellung, die man sich gewöhnlich über die Natur der Hefezelle macht. Man betrachtet dieselbe nach den Untersuchungen von Schlossberger als ein aus einer Cellulosenhülle gebildetes Bläschen mit einem mehr oder weniger körnigen Inhalte, der zum grossen Theile aus Proteïnsubstanzen und etwas Fett besteht. Nach diesen Angaben soll die Hefe, wenn man sie in der Kälte mit verdünnter Kalilauge behandelt, eine Auflösung eines Eiweisskörpers, welcher durch Essigsäure färbbar ist, geben und einen Rückstand von Cellulose hinterlassen. Die Existenz der Proteïnverbindungen ist ausser Zweifel gestellt: 1) durch die Elementarzusammensetzung des Essigsäureniederschlages (die Analyse der Verff. ergab die Formel $C_{12}H_{21}N_3O_3$); 2) durch die Natur der Spaltungsprodukte bei der Zersetzung der Hefe: Leucin, Tyrosin und lösliches Albumin (Béchamp, Hesse), Xanthin, Hypoxanthin und Carnin (Schützenberger). Was den unlöslichen Rückstand betrifft, den man erhält, wenn man die Bierhefe in der Kälte mit einer stark verdünnten Kalilauge behandelt, so besitzt derselbe weder die Zusammensetzung noch die Eigenschaften der Cellulose. Man weiss seit langer Zeit schon, dass er in Schweizer'scher Flüssigkeit nicht löslich ist und dass er sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht saccharificirt. Nach Abzug der Asche besteht diese Substanz aus 54,97 Proc. C, 8,01 H, 5,73 N und 31,47 Proc. O. Die Hülle der Hefezellen ist demnach eine stickstoffhaltige Substanz. Wendet man eine etwas stärkere Kalilauge an, so desaggregirt sich jene und löst sich zum Theil unter Hinterlassung eines geringen weissen flockigen und amorphen Rückstandes, welcher bei der Analyse 53,21 C, 7,69 H, 1,8 N, 37,3 O gab. Vernachlässigt man den geringen Stickstoffgehalt

hier, so würden die analytischen Zahlen die Formel $m(C_9H_{16}O_5)$ geben, was ein höheres Homologes der Cellulose sein würde. Die Elementaranalysen einer grossen Zahl von in Wasser unlöslichen Rückständen, welche von verschiedenen Hefen nach verschiedener Behandlung erhalten wurden, ergaben sämmtlich Formeln, welche sich in eine Proteïnsubstanz und in ein Kohlenhydrat spalten lassen, deren relative Mengen nach den Versuchsbedingungen schwanken. In der folgenden Tabelle ist zuerst das Gewicht des getrockneten Rückstandes in Procenten der frischen Hefe und dann die aus den Analysen berechnete Formel angegeben.

	Gewicht des Rückstandes	Formel
1) Frische Hefe . .	19,50—21,0	$C_{18}H_{31}N_3O_8 = C_{12}H_{21}N_3O_3 + C_6H_{10}O_5$
2) Hefe 30 Stdn. lang bei 30° unter Lufterneuerung aufbewahrt	18,62—19,5	$C_{18}H_{31}N_3O_8 = C_{12}H_{21}N_3O_3 + C_6H_{10}O_5$
3) Hefe 30 Stdn. lang bei 30° unter Abschluss von Luft aufbewahrt	14,50—15,0	$C_{20}H_{33}N_3O_9 = C_{12}H_{21}N_3O_3 + C_8H_{12}O_6$
4) Hefe 30 Stdn. lang in gährender Zuckerlösung ohne O . .	16,50—16,8	$C_{24}H_{41}N_3O_{13} = C_{12}H_{21}N_3O_3 + C_{12}H_{20}O_{10}$
5) Hefe 30 Stdn. lang in gährender Zuckerlösung mit O . . .	25,10	$C_{22}H_{37}N_3O_{11} = C_{12}H_{21}N_3O_3 + C_{10}H_{16}O_8$

Die Gegenwart von Sauerstoff und die in Folge dessen eintretende Athmung erhält das absolute Gewicht und die Zusammensetzung des unlöslichen Rückstandes intact. Die Digestion bei Abschluss von Luft vermindert das absolute Gewicht des unlöslichen Rückstandes und erhöht andererseits den Gehalt an Kohlenhydrat, indem verhältnissmässig mehr Proteïnsubstanz desassimilirt und löslich gemacht wird. Die Gährung bei Abschluss von Luft bewirkt Gleiches durch die gleichen Ursachen; allein es findet hier überdies noch Fixation von etwas Kohlenhydrat aus dem Zucker statt. Bei der Gährung unter Zutritt von Sauerstoff findet Desassimilation nicht statt und überdies erfolgt eine starke Fixation von Kohlenhydrat. — Diese Resultate stimmen im allgemeinen mit den Ansichten überein, welche Pasteur über die Rolle des freien Sauerstoffes bei der Entwickelung und Ernährung der ungeformten Fermente ausgesprochen hat. Sie zeigen klar, dass, wenn die Gährung des Zuckers den Sauerstoff suppliren kann, dies doch nur in sehr geringem Grade der Fall ist. Das Deficit, welches die Hefenhülle durch die Behandlung mit alkalischer Lauge erleidet, findet sich immer in den löslichen oder flüchtigen Produkten wieder. Nach ihren Analysen

betrachten die Verff. die Hefe als ein complicirtes Gebilde, welches zugleich aus Kohlenhydrat und Proteïnsubstanz besteht. Sie ist nach der Art der Glykoside zusammengesetzt und lässt sich leicht durch Säuren oder Alkalien spalten. Die äussere Hülle der Hefezelle unterscheidet sich von dem Inhalte nur durch einen grösseren Gehalt an Kohlenhydrat. Indem die Verff. in einer *zweiten* Arbeit zu der *Alkoholgährung* speciell übergehen, betonen sie, dass ihre bisherigen Versuche den günstigen Einfluss des freien Sauerstoffes auf die Entwickelung der Hefe gezeigt haben; in Bezug auf die Frage, ob die Zersetzung des Zuckers, selbst bei Abwesenheit von freiem Sauerstoffe, immer und nothwendig an die Entwickelung und Vermehrung der Hefe gebunden ist, waren die Versuche weniger entscheidend. Die Analysen haben einerseits gezeigt, dass die Elimination des Stickstoffes in Form amidirter löslicher Körper beträchlich grösser ist, wenn gährender Zucker vorhanden ist, als wenn sich die Hefe allein in einem nicht zuckerhaltigen und nicht lufthaltigen Mittel überlassen bleibt. 100 Grm. frischer Hefe, welche 1,9 Grm. Stickstoff in Form unlöslicher Eiweisskörper enthielten, besassen davon nur noch 1,1 Grm., nachdem 200 Grm. Zucker zersetzt waren, während unter sonst gleichen Umständen bei derselben Temperatur und während derselben Zeit, jedoch ohne Zucker, 1,5 Grm. Zucker erhalten wurden. Andererseits verminderte sich das absolute Gewicht der Hefe (unlöslicher Theil) weniger als bei der blossen Maceration; ja es vermehrte sich sogar bei den Versuchen, welche mit wenig Hefe ausgeführt wurden, ganz in Uebereinstimmung mit älteren Angaben von Pasteur. Alle Versuche wurden mit frischer nicht gewaschener Hefe ausgeführt. Die Resultate sind ganz verschieden und weit glätter, wenn man die Hefe zuvor von ihrem löslichen Antheile durch vollständiges Auswaschen mit kaltem Wasser befreit. Unter diesen Bedingungen vollzieht sich die Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure bei Abschluss der Luft noch ziemlich rasch, und 100 Grm. frischer gewaschener Hefe brachten 200 Grm. Zucker in kaum 24 Stunden zum Verschwinden. Das Gewicht des unlöslichen Rückstandes blieb in diesem Falle nicht annähernd constant, sondern verminderte sich um 40 Proc. 100 Grm. gewaschener Hefe, welche 19—20 Grm. unlösliche Substanz enthielten, hinterliessen nur 11,8—13,2 Grm. nach der Zersetzung von 200 Grm. Zucker, während dieselbe Hefe, nur mit Wasser digerirt, noch 15,8 bis 16 Grm. Rückstand liess. Der Verlust erstreckt sich auf Eiweissstoffe, die in amidartige Verbindungen umgewandelt wurden. In der That enthielten die ursprünglich vorhandenen 19 Grm. unlöslicher Hefe 1,9 Grm. Stickstoff und die 11,8 Grm. nach der Gährung nur noch 0,57 Grm. Stickstoff. Es sind demnach 1,33 Grm. Stickstoff durch Hydratation von Proteïnkörpern eliminirt worden; letztere enthalten im Mittel 16 Proc. Stickstoff, und demnach entsprechen jene 1,33 Grm. Stickstoff 8,3 Grm. Eiweisssubstanz: 19—8,3 = 11,7 = dem Gewichte des Heferückstandes. Bei einem anderen Versuche gaben 100 Grm. gewaschene Hefe, entsprechend 18,4 Grm. unlöslicher Sub-

stanz mit 1,895 Grm. Stickstoff, nach der Gährung von 200 Grm. Zucker 13,2 Grm. unlöslichen Rückstand, enthaltend 0,854 Grm. Stickstoff. Der Stickstoffverlust ist also 1,895—0,854 = 1,04; 1,04 Stickstoff entsprechen 6,5 Grm. Proteïnsubstanz. Diese Zahl ist nahezu gleich dem Verluste an Trockensubstanz. Ferner 100 Grm. frische gewaschene Hefe, entsprechend 18,4 Grm. unlöslicher Substanz mit 1,89 Stickstoff gaben nach der Digestion für sich 15,84 Grm. unlöslichen Rückstand, enthaltend 1,71 Grm. Stickstoff. Der Verlust an Stickstoff beträgt demnach 0,185 Grm., entsprechend 1,1 Grm. Proteïnsubstanz. Der Gesammtverlust beträgt 2,6 Grm. Es sind also 2,6—1,1 = 1,5 Grm. stickstofffreie Substanz durch eine secundäre Gährung verloren gegangen. Endlich verloren 100 Grm. frischer Hefe in einem lufthaltigen Mittel nur 3,2 Grm. Proteïnsubstanz, fixirten aber 4,84 Grm. stickstofffreie Substanz; das Gewicht der Trockensubstanz erhöhte sich also von 18,4 Grm. auf 20,04 Grm. — Aus einer grossen Reihe von Versuchen, welche alle in dem gleichen Sinne verliefen, ergiebt sich Folgendes: 1) Wenn man die Hefe in Bedingungen bringt, unter denen sie sich nicht entwickeln und vermehren kann, so bewahrt dieselbe dennoch die Fähigkeit, den Zucker zu zersetzen, und wenn die Hefe hierbei auf Zucker einwirken kann, so wird mehr stickstoffhaltige Substanz desassimilirt, als wenn kein Zucker und kein Sauerstoff zugegen ist. Das Verhältniss zwischen der Menge des zersetzten Zuckers und der neu gebildeten Hefe wird dann eine negative Grösse. Die lebende Hefezelle besitzt also die Eigenschaft, den Zucker, welcher in sie durch Endosmose eindringt, zu zersetzen und übt diese Fähigkeit unabhängig von ihrer Entwickelung und Vervielfältigung aus, welche beide gleichzeitig stattfinden, sobald die Ernährungsbedingungen gegeben sind. Im umgekehrten Falle verliert sie an Gewicht, ohne etwas zu gewinnen, aber bewirkt nichts destoweniger die Gährung des Zuckers. — 2) Das Verhältniss der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Substanz in der Hefe erleidet je nach den Versuchsbedingungen eine Modifikation. Für jede Gesammtheit von Bedingungen stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, welcher einer bestimmten Elementarzusammensetzung entspricht. Bei Gelegenheit dieser Versuche haben die Verff. nebenbei die Bildung von sehr wahrnehmbaren Mengen Aldehyd nachweisen können, und zwar bei denjenigen Versuchen, welche mit gewaschener Hefe bei Abschluss von Luft ausgeführt wurden. Das Vorkommen von Aldehyd im Wein und in gegohrenen Flüssigkeiten überhaupt ist also nicht blos auf eine Oxydation des Alkohols zurückzuführen. Die Bildung dieses Körpers ist vielmehr direkt mit der Zersetzung des Zuckers verbunden und kann parallel gestellt werden mit der von 6 Mol. Glycerin auf 1 Mol. Bernsteinsäure, deren Summe, $C_{22}H_{54}O_{22}$, reicher an Wasserstoff ist als der ursprüngliche Zucker. —

Cochin[1]) beschäftigte sich mit der Alkoholgährung. Wäh-

1) Cochin, Compt. rend. LXXXIX p. 786; Chem. Centralbl. 1879 p. 788.

rend nach Pasteur der chemische Akt der Gährung solidarisch mit der Organisation, der Vermehrung und dem Leben der Zellen verbunden ist, spielt nach Berthelot das Zellenleben keine andere Rolle bei der Zersetzung des Zuckers, als dass es zur Entstehung eines diastasischen Ferments Veranlassung giebt, welches allein die Gährung bewirkt. „Um ein solches Ferment kennen zu lernen, sagt Berthelot, muss man versuchen es zu isoliren, d. h. die Bedingungen aufzufinden, unter denen es sich in grösserer Menge bildet, als verschwindet.“ Nach den Untersuchungen von Pasteur fasst man die Zellen der verschiedenen Alkoholfermente als niedere pflanzliche Wesen auf, für deren Leben die Gährung nicht nöthig ist. Mit anderen Worten, die Gährung, welches auch immer ihre wahre Ursache sein möge, entspricht gewissen Ernährungsvorgängen, die unter besonderen Bedingungen verlaufen; sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so kann sich zwar das Leben fortsetzen, nicht aber die Gährung. Ohne auf die von Pasteur für diese Ansicht beigebrachten Beweise einzugehen, erinnert der Verf. nur daran, dass für eine und dieselbe Menge zersetzten Zuckers sehr verschiedene Hefemengen entstehen können, wenn man die Bedingungen des Lebens und der Gährung abändert. Man kann von diesen Erwägungen einen ganz unmittelbaren Gebrauch zur Lösung der in Rede stehenden Frage machen. Gesetzt, man stelle Bedingungen her, unter denen sich Hefe bilden, aber keine Gährung eintreten kann, was z. B. bei Abwesenheit eines gährungsfähigen Zuckers der Fall ist. In einem solchen Falle würde die Hefe alle ihre näheren Bestandtheile und darunter auch das lösliche alkoholische Ferment erzeugen, und letzteres würde, da kein Zucker vorhanden ist, vollständig in der Flüssigkeit erhalten bleiben. Man würde also die Bedingungen realisirt haben, unter denen sich das Ferment in möglichst reichlicher Menge bildet, ohne dass es in dem Maasse, wie es entsteht, wieder verschwindet. In dieser Form gestellt ist das Problem bereits gelöst. Die allgemeinen Methoden, nach denen Pasteur seine niederen Organismen cultivirt, sind bekannt. Eine am häufigsten angewandte Nährflüssigkeit ist Hefenwasser, d. h. Wasser, welches man mit 100 Grm. Hefe per Liter kocht und unmittelbar nach dem Eintritt des Siedens filtrirt. In diesem Wasser entwickelt sich die Hefe, wie die Erfahrung lehrt, und vermehrt sich ganz normal. Filtrirt man nun die Flüssigkeit durch porösen Thon mittelst der Filterpumpe, setzt eine reine, von Hefesporen freie Rohrzuckerlösung, oder auch hefefreie Bierwürze zu, und überlässt die Mischung bei 25—30° sich selbst, so sieht man weder Kohlensäureentwickelung, noch Alkoholbildung eintreten. Wenn etwa in dem einen oder anderen Falle Spuren von Alkohol gefunden werden, so kann man sicher sein, dass das Hefewasser schlecht bereitet war und den Alkohol schon enthielt. Es ist deshalb gut, das Hefewasser zuvor auf $^2/_3$ seines Volums einzudampfen, um etwa vorhandenen Alkohol zu verjagen. Die auf dem Filter bleibende Hefe wurde gut ausgewaschen und in Bierwürze oder Rohrzuckerlösung vertheilt, worin sie bald eine lebhafte

Gährung veranlasste. Hieraus schliesst nun der Verf., dass die Hefe kein lösliches Alkoholferment enthält. Dieser Schluss ist seiner Ansicht nach um so berechtigter, als man sich leicht von der Gegenwart des Inversionsferments in der Nährflüssigkeit überzeugen kann, dessen Bildung, wie man weiss, die nothwendige Consequenz des Lebens der Hefezellen ist. Reines Hefewasser, welches zu einer der Kulturen gedient hatte, wurde nach der Filtration mit Rohrzucker gemischt, worauf die Inversion sofort erfolgt. Man wird hiernach nicht schliessen dürfen, dass das Hefeferment deshalb nicht entstanden sei, weil es keine Wirkung zu äussern hatte: dieser an sich schon sehr gewagte Schluss müsste Angesichts der Thatsache, dass sich das Inversionsferment ohne Verwendung zu finden doch gebildet hatte, hinfällig erscheinen. —

A. Béchamp[1]) suchte den **Einfluss des Sauerstoffes auf die alkoholische Gährung durch Bierhefe** zu ermitteln und liess zu diesem Behufe in zwei Versuchsreihen einmal reinen Sauerstoff, dann elektrolytisch entwickelten auf das gährende Gemenge einwirken.

1. Reihe. Es trat Blase für Blase vom Anfang bis zum Ende des Versuchs der freie Sauerstoff in die Gährmischung ein, welche in Masse und Oberfläche variirte. Ebenso wurde die Dauer der Gährung, das Hefequantum und die Temperatur gewechselt. Mit jedem Versuch wurde ein Gegenversuch bei Ausschluss von Sauerstoff angestellt. Hefe, Wasser und Zucker wurden genau ermittelt und in demselben Verhältniss für jeden Doppelversuch angewendet. Die Bestimmung des Alkohols und der flüchtigen Säuren, ausgedrückt in Essigsäure, ist sorgfältigst ausgeführt worden. Zur Vergleichung der Resultate ist die Essigsäure auf 61 Cubikcentim. absoluten Alkohol bezogen, welche Menge aus 100 Grm. Glycose $C_{12}H_{12}O_{12}$ normal entsteht. I. Zucker 10 Grm.; Wasser 40 Cubikcentim.; Hefe 2,5 Grm. Grosse Oberfläche, kaum durch das Gemenge bedeckt. Sauerstoff. Temperatur 18—20° C. Dauer 48 Stunden. Gährung unvollendet. *Versuch:* Absoluter Alkohol 5,4 Cubikcentim.; Essigsäure 0,024 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,27 Grm. *Gegenversuch:* Absoluter Alkohol 4,3 Cubikcentim.; Essigsäure 0,018 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,26 Grm. — II. Zucker 50 Grm.; Wasser 200 Cubikcentim.; Hefe 8 Grm. Gemenge in dicker Schicht. Sauerstoff. Temperatur 18—20° C. Dauer 127 Stunden. Gährung unvollendet. *Versuch:* Absoluter Alkohol 21,6 Cubikcentim.; Essigsäure 0,15 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,423 Grm. *Gegenversuch:* Absoluter Alkohol 19,8 Cubikcentim.; Essigsäure 0,126 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,390 Grm. Die von beiden Versuchen gesammelte, gewaschene und getrocknete Hefe wog bei gleichem Trockenzustand beim Versuch 1,88 Grm., beim Gegenversuch 2,09 Grm. — III. Zucker 50 Grm.; Wasser 200 Cubikcentim.;

1) A. Béchamp, Compt. rend. LXXXVIII p. 430; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1019 p. 251; Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 10 p. 334; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 18 p. 289; Chem. Centralbl. 1879 p. 282.

Hefe 25 Grm. Dicke Flüssigkeitsschicht. Sauerstoff. Temperatur 18—20° C. Dauer 92 Stunden. Gährung unvollendet. *Versuch:* Absoluter Alkohol 28,56 Cubikcentim.; Essigsäure 0,286 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,61 Grm. *Gegenversuch:* Absoluter Alkohol 26,90 Cubikcentim.; Essigsäure 0,216 oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,49 Grm. Der aus beiden Versuchen resultirende, bei 100° C. getrocknete feste Rückstand wog vom Versuch 2,6 Grm. und vom Gegenversuch 5,25 Grm. — IV. Zucker 50 Grm.; Wasser 200 Cubikcentim.; Hefe 25 Grm. Dicke Schicht. Sauerstoff. Temperatur 18—20° C. Dauer 37 Stunden. *Versuch:* Absoluter Alkohol 25,5 Cubikcentim.; Essigsäure 0,102 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,244 Grm. *Gegenversuch:* Absoluter Alkohol 21,2 Cubikcentim.; Essigsäure 0,114 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,331 Grm. — V. Zucker 50 Grm.; Wasser 200 Cubikcentim.; Hefe 12,5 Grm. Dicke Schicht. Sauerstoff. Temperatur 14—15° C. Dauer 48 Stunden. *Versuch*: Absoluter Alkohol 9 Cubikcentim.; Essigsäure 0,048 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,325 Grm. *Gegenversuch:* Absoluter Alkohol 8 Cubikcentim.; Essigsäure 0,054 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,410 Grm. — VI. Zucker 75 Grm.; Wasser 300 Cubikcentim.; Hefe 20 Grm. Dicke Schicht. Sauerstoff. Temperatur 10—12° C. Dauer 334 Stunden. Gährung beinahe vollendet. *Versuch:* Absoluter Alkohol 42,5 Cubikcentim.; Essigsäure 0,222 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,319 Grm. *Gegenversuch:* Absoluter Alkohol 40,9 Cubikcentim.; Essigsäure 0,216 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,322 Grm. Der bei 100° C. getrocknete feste Rückstand wog vom Versuch 4,96 Grm., vom Gegenversuch 6,4 Grm. Der Rückstand vom Gegenversuch enthielt mehr Zucker als der vom Versuch. Aus diesen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass der Sauerstoff die Alkoholbildung unterstützt, da dessen Quantität bei den Versuchen immer grösser ist als bei den Gegenversuchen. Die Menge der Essigsäure scheint aber, unter sonst gleichen Umständen, weit mehr von der Temperatur und der Natur der Hefe abzuhängen. Die Hefe scheint sich beim Versuche rascher auszunutzen als beim Gegenversuche; kurz, der Sauerstoff scheint als Reizmittel wirksam, unter dessen Einfluss das Hefeleben und die Veränderungen ihrer Materie lebhafter stattfinden. Endlich muss noch bemerkt werden, dass die Gährung im Sauerstoff viel weniger Schaum giebt; die Hefe setzt sich rasch ab.

2. *Reihe.* Die vorhergehenden Versuche beweisen nicht, dass der Sauerstoff bei der Gährung absorbirt wurde. Um diesen Beweis zu liefern, wurden in die gährende Flüssigkeit die Elektroden einer Batterie von 6—8 starken Bunsen'schen Elementen eingehängt. Die entwickelten Gase wurden gesammelt, und nachdem die Kohlensäure absorbirt war, zeigte sich, dass der Wasserstoff des zersetzten Wassers entweder keinen oder nur sehr wenig Sauerstoff mitführte. I. Zucker 40 Grm.; Wasser 160 Cubikcentim.; Hefe 30 Grm. Dicke Schicht.

Strom von 7 Elementen. Temperatur 14—16° C. Dauer 66 Stunden. Gährung unvollendet. *Versuch:* Absoluter Alkohol 12,96 Cubikcentim.; Essigsäure 0,066 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,31 Grm. *Gegenversuch:* Absoluter Alkohol 9,70 Cubikcentim.; Essigsäure 0,042 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,26 Grm. Der Wasserstoff war schliesslich nur mit 2 Proc. Sauerstoff gemischt. — II. Zucker 40 Grm.; Wasser 160 Cubikcentim.; Hefe 30 Grm. Strom von 6 Elementen. Dauer im Strome 78 Stunden und dann noch 4 Tage ohne Strom. Temperatur 16—18° C. Gährung fast vollendet. *Versuch:* Absoluter Alkohol 22,3 Cubikcentim.; Essigsäure 0,348 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,95 Grm. *Gegenversuch:* verunglückt. Das während der letzten 48 Stunden im Strom gesammelte, nicht absorbirte Gas betrug 140 Cubikcentim. und enthielt 9,3 Cubikcentim. Sauerstoff auf 130,7 Wasserstoff. Der feste, bei 100° getrocknete Rückstand der Gährung wog 3,15 Grm. — III. Zucker 100 Grm.; Wasser 400 Cubikcentim.; Hefe 25 Grm. Strom von 8 Elementen. Temperatur 14 bis 15° C. Dauer 14 Tage. *Versuch:* Absoluter Alkohol 51,5 Cubikcentim.; Essigsäure 1,64 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 2,09 Grm.; Heferückstand 3,8 Grm. *Gegenversuch:* Absoluter Alkohol 57,0 Cubikcentim.; Essigsäure 0,336 Grm. oder für 61 Cubikcentim. Alkohol 0,36 Grm.; Heferückstand 4,35 Grm. Die bei diesem Versuche in einem eingeschalteten Voltameter ermittelte Menge Wasserstoff betrug 1880 Cubikcentim.; das Volumen des zum grössten Theil absorbirten Sauerstoff war 940 Cubikcentim. Es gingen also 1,34 Grm. Sauerstoff in die gährende Mischung über. Wenn die entstandene Essigsäure ihren Sauerstoff daher entnommen hat, enthält sie davon nur 0,87 Grm. Es ist bemerkenswerth, dass die absolute Menge des gebildeten Alkohols in der ersten Zeit der Gährung unter dem Einflusse des Stromes grösser ist; sie nimmt gegen Ende, wahrscheinlich in Folge der grossen Erschöpfung der Hefe, ab. Die Essigsäure nimmt von Anfang an zu. Wenn die Absorption des Sauerstoffs dadurch bewiesen ist, so entsteht die Frage, auf welchen Bestandtheil der Mischung er besonders eingewirkt hat, ob auf den Zucker oder auf die Hefe? Zuckerwasser absorbirt in der That etwas Sauerstoff. Anfangs ist die Wirkung sehr langsam und das entwickelte Gas enthält 20 Sauerstoff auf 100 Wasserstoff, nach 2—3 Tagen finden sich 37 Sauerstoff auf 100 Wasserstoff im nicht absorbirten Gase, noch später, am 10. Tage, wurde das Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff allmälig wie 2:1. Unter dem Einflusse des Stromes und des absorbirten Sauerstoffs wird die Zuckerlösung sauer und reducirt energisch die Fehling'sche Lösung. Reine, in Wasser vertheilte Hefe kann, wenn die elektrolytische Wirkung nicht sehr lebhaft ist, allen Sauerstoff absorbiren. Mit dem Wasserstoff entwickelt sich gleichzeitig Kohlensäure. Es ist demnach sehr schwierig zu erkennen, welcher Art der Einfluss des Sauerstoffs ist, wonach er schliesslich eine beträchtliche Verminderung des Alkohols und eben so bedeutende Vermehrung der Essigsäure bewirkt. Allein

man sieht auch, dass, wenn es schwer ist zu beweisen, dass die Alkoholgährung beginnen, fortschreiten und vollenden kann ohne die thatsächliche Mitwirkung des freien Sauerstoffs, es dagegen doch leicht ist, die auf den regelmässigen Verlauf der Gährung günstige Wirkung desselben nachzuweisen.

In einer *zweiten* Arbeit erörterte der Verf. die Bildung von Kohlensäure, Alkohol und Essigsäure durch Hefe allein bei Abschluss und bei Zutritt von Sauerstoff[1]). In der ersten Abtheilung seiner Veröffentlichungen untersuchte der Verf. die Alkoholgährung bei Zutritt von Sauerstoff. Andererseits hat er mehrere Male Gelegenheit gehabt, zu beobachten, dass die Hefe allein, ohne Zucker, fähig ist, Kohlensäure, Alkohol und Essigsäure zu produciren, gerade wie bei der Gährung. Die fernere Untersuchung ist zu dem Zwecke angestellt worden, die näheren Umstände dieser Zersetzung festzustellen und namentlich auch zu erforschen, ob der Sauerstoff einen günstigen oder ungünstigen Einfluss auf den Gang der Erscheinung ausübt. Es wurden drei Versuchsreihen angestellt: in der ersten war die in Wasser vertheilte Hefe dem Einflusse der Luft vollständig entzogen; in der zweiten wurde die teigförmige Hefe sich selbst überlassen in Luft und einer kreosothaltigen Umgebung; in der dritten wurde die im Wasser vertheilte Hefe dem Strome einer Bunsen'schen Batterie ausgesetzt. Bei jedem Versuche wurde die Hefe zuerst durch Decantiren und dann auf dem Filter gewaschen und dadurch von allen fremden Elementen befreit.

α) *Erste Reihe.* Die Hefe wurde in ihrem zwei- bis dreifachen Gewicht Wasser, welches ausgekocht und im Kohlensäurestrome erkaltet war, vertheilt, dann in einen Gährungsapparat gebracht, während man durch Kohlensäure alle Luft austrieb. Die Temperatur betrug 25—30°. Immer wurde eine regelmässige Entwickelung von Kohlensäure beobachtet, welche Anfangs rein, später mit Stickstoff gemischt war. Bei einem Versuche erhielt man von 1100 Grm. Hefe (mit 17 Proc. Trockensubstanz) nach sechstägiger Gährung 7 Cubikcentim. absoluten Alkohol und 0,306 Essigsäure, oder für 100 trockner Hefe 3,7 absoluten Alkohol und 0,163 Grm. Essigsäure.

β) *Zweite Reihe.* Die abgetropfte Hefe wurde in Luft und einer kreosothaltigen Umgebung während des Octobers und Novembers in dem Klima von Montpellier sich selbst überlassen; sie blähte sich zuerst auf und wurde dann weich und flüssig. Die abfiltrirte Lösung von 558 Grm. Hefe (116 Grm. Trockensubstanz) gab 12,6 Cubikcentim. absoluten Alkohol und 1,76 Grm. Essigsäure oder für 100 Grm. Trockensubstanz 10,8 Alkohol und 1,5 Grm. Essigsäure. Hiernach steht fest,

---

1) A. Béchamp, Compt. rend. LXXXVIII p. 719; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 8/9 p. 608; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 21 p. 329; Chem. Centralbl. 1879 p. 429.

dass die Hefe für sich, mag sie teigartig oder im Wasser vertheilt sein, mit oder ohne Zutritt von Luft, Kohlensäure, Alkohol und Essigsäure giebt.

γ) Dritte Reihe. 100 Grm. Hefe (17 Grm. Trockensubstanz) wurden mit 250 Cubikcentim. Wasser in ein cylindrisches Gefäss gebracht, so dass die Hefe, nachdem sie sich abgesetzt hatte, eine ziemlich hohe Schicht bildete. Die Platinelektroden tauchten immer in die Hefenmasse ein. Man leitete durch den wohlverschlossenen Apparat einen Strom Kohlensäure, bis das austretende Gas völlig absorbirbar war, unterbrach den Strom und schloss die elektrische Batterie. Das Gas, welches sich während der beiden ersten Tage entwickelte, gab man verloren. Vom dritten Tage an, als man annehmen konnte, dass alle vom Anfange vorhandene Kohlensäure ausgetrieben war, untersuchte man das Gas täglich: es enthielt zuerst 35 Proc., gegen das Ende 6—7 Proc. Kohlensäure. Das rückständige Gasgemenge nach der Absorption der letzteren enthielt

	3. Tag	4. Tag	5. Tag	7. Tag
Wasserstoff . .	66,1 Proc.	73,67 Proc.	72,20 Proc.	73,90 Proc.
Sauerstoff . . .	10,1 „	19,80 „	22,80 „	23,70 „
Stickstoff . . .	23,8 „	6,53 „	5,00 „	2,40 „
	100,00 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.

Die Thatsache der Sauerstoffabsorption steht fest, aber man erlangt durch diese Zahlen keine genaue Vorstellung von dem Gange der Erscheinung; denn die Menge des entwickelten Gases ist nicht von einem Tage zum anderen constant. Im Ganzen wurden während der 8 Tage 5390 Cubikcentim. nicht absorbirbares Gas gesammelt, welches 70 Proc., also 3710 Cubikcentim. H enthielt; hiermit äquivalent würden 1855 Cubikcentim. O sein. Nimmt man an, dass $^1/_3$ hiervon absorbirt wurde, so folgt, dass ungefähr 1 Grm. O auf 17 Grm. Hefe zur Wirkung gelangt ist. Während dieser Zeit hat die Hefe ausser Kohlensäure, Alkohol und Essigsäure noch 3,690 Grm. feste organische Stoffe und 0,984 Aschenbestandtheile, im Ganzen 4,674, ausgeschieden. Die flüchtigen Produkte enthalten 0,18 Grm. Alkohol, 0,108 Grm. Essigsäure, d. i. für 100 Grm. trockne Hefe 1,06 Grm. Alkohol und 0,63 Grm. Essigsäure. Bei einem anderen Versuche erhielt man für 100 Grm. Trockensubstanz und 2,76 Alkohol 1,42 Grm. Essigsäure und 11,9 Grm. fixe Produkte. Man könnte gegen diese Versuche einwerfen, dass der Alkohol aus dem Mittel stamme, in welchem die Hefe entstanden sei. Dem ist aber nicht so. Direkte Bestimmungen haben allerdings gezeigt, dass die bestgewaschene Hefe immer Alkohol enthält (weil sie fortwährend welchen erzeugt); aber die Menge ist sehr gering: 0,5 Grm. für 100 Grm. Trockensubstanz.

In einer *dritten* Arbeit giebt der Verf. die Ergebnisse seiner Versuche über die physikalische und physiologische Wirkung

gewisser **Substanzen auf die normale Hefe**[1]). Die Theorie der Alkoholgährung muss, wenn sie wirklich experimentell sein soll, zugleich auf den histologischen Bau der Hefe und auf die Natur und Funktion der verschiedenen rein chemischen Substanzen, welche zu ihrer Bildung nöthig sind, Rücksicht nehmen. Es ist daher von Wichtigkeit, folgende Fragen zu lösen. 1) Das Hefenwasser ist wie die Hefe selbst fähig, den Rohrzucker zu invertiren. Existirt nun die invertirende Substanz schon in der Hefe selbst, oder ist sie das Produkt einer Art von Zersetzung (einer Veränderung, wie Liebig sagt)? 2) Sind die löslichen Substanzen der Hefe (wenn sie deren enthält) die unmittelbare Ursache der Umwandlung des Zuckers in Alkohol, Kohlensäure etc.? 3) Sind nicht vielleicht die festen unlöslichen organisirten Substanzen in der Hefe allein fähig, jene Umwandlung zu bewirken, und welches sind diese Substanzen? 4) Wird die (nachgewiesene) Sauerstoffabsorption durch die löslichen Substanzen bewirkt, oder ist diese Erscheinung nicht vielmehr ein physiologischer Vorgang, welcher von den Funktionen der festen und unlöslichen Substanzen abhängig ist? Die Beantwortung dieser Fragen wird erfolgen können, sobald man ein Mittel findet, durch welches sich die etwa vorhandenen löslichen Substanzen extrahiren lassen, ohne dass die Hefe dadurch getödtet oder in ihrer histologischen Struktur und ihrer Funktion als Gährungserreger irgend wie geändert werde. Unter den mineralischen und organischen Substanzen, welche der Verf. in dieser Hinsicht geprüft hat, giebt es einige, welche ebenso lebhaft wirken, wie Rohrzucker. Um die Intensität dieser Erscheinung zu verdeutlichen, theilt der Verf. folgenden Versuch mit: 525 Grm. gut abgetropfte Hefe wurden mit 100 Grm. krystallisirtem Natriumacetat gemischt. Das Gemenge, welches fast unmittelbar darnach flüssig geworden war, wurde filtrirt. Nach 6 Stunden waren 225 Cubikcentim. Flüssigkeit abgelaufen. Da nun das Salz und Hefe zusammen 460 Grm. Wasser enthielten, so betrug das Volumen des Filtrates noch nicht die Hälfte des vorhandenen Wassers. Mit dem Wasser zugleich aber waren der Hefe lösliche flüchtige und nichtflüchtige Substanzen entzogen. Um letztere zu bestimmen, braucht man nur das Gewicht der ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Hefe von dem Gewichte der nicht extrahirten gleichfalls getrockneten Hefe abzuziehen. Man findet auf diese Weise, dass der Verlust bis 44 Proc. der Trockensubstanz beträgt. Auf diese Weise kann man sich auch die in der Hefe enthaltenen Substanzen, um sie zu untersuchen, verschaffen und beweisen, dass sie löslich, wenn nicht schon gelöst sind. Um einerseits die Resultate und andererseits die zu untersuchenden Substanzen vergleichbar zu machen, muss man *normale Hefe*

---

1) Compt. rend. LXXXVIII p. 866; Chem. Centralbl. 1879 p. 430; Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 12 p. 356; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 8 9 p. 610; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 21 p. 330; Dingl. Journ. 234 p. 131; Archiv der Pharm. 1879 XII Nr. 5 p. 468.

nehmen. Hierunter versteht der Verf. frische Hefe aus der Brauerei, gewaschen, abgetropft und dann auf verglühtem Porcellan an der Luft getrocknet. In diesem Zustande ist sie fast weiss, trocken und zwischen den Fingern zerreiblich. Eine solche Hefe enthält 30,43 Proc. Trockensubstanz und 69,57 Wasser und bei 100° flüchtige Substanzen. Mischt man sie mit der Hälfte ihres Gewichtes Rohrzucker oder essigsauren Natrons, so wird das Gemenge sofort flüssig. Folgendes ist eine Aufzählung der Substanzen, die in ihrer Wirkung auf die Hefe untersucht worden sind. Man nahm stets auf 1 Th. der Substanz 2 Th. normale Hefe. α) *Momentane Verflüssigung.* Natriumacetat, Natrium-, Magnesium- und Zinksulfat, Ammoniumnitrat, Magnesiumnitrat, trockenes Kaliumacetat, Kaliumcitrat, Aluminiumsulfat, trockenes Kalium- und Natriumcarbonat. β) *Langsame Verflüssigung:* Chlornatrium, Natriumthiosulfat, Natriumnitrat, Kaliumsulfat, Chlorkalium, Kaliumchlorat, Kaliumdicarbonat, Chlorbarium, Bariumnitrat, Natriumtartrat, Chlorammonium, Ammoniumbenzoat, krystallisirte Oxalsäure, Kaliumcyanat, arabisches Gummi. γ) *Erweichung ohne Verflüssigung:* krystallisirter Alaun, Kaliumjodat, krystallisirtes Natriumphosphat, Natriumditartrat, gelbes Blutlaugensalz, Pikrinsäure, Mannit. δ) *Das Gemenge bleibt fast trocken:* krystallisirten Borax, krystallisirte Borsäure, Kaliumpikrat, Gallussäure, salzsaures Cinchonin, schwefelsaures Chinin, Milchzucker, Salicin. Hauptsächlich hat der Verf. die Wirkung des Natriumacetates studirt. Er will nächstens die durch dieses Salz aus der Hefe extrahirte Substanz benennen. Vor der Hand theilt er Folgendes mit. 1) Die Hefe, welche einmal mit diesem Salze behandelt worden, und gut ausgewaschen und abgetropft war, verflüssigt sich auf Zusatz neuer Mengen des Salzes nicht mehr vollständig, obgleich sie an Wasser noch erhebliche Quantitäten löslicher Substanzen abtritt. 2) Die einmal mit Acetat behandelte und damit imprägnirte Hefe ist noch fähig, unter Aufblähen selbst in Gährung überzugehen. 3) Die zwei oder drei Mal mit Acetat behandelte, und des grössten Theils ihrer löslichen Bestandtheile beraubte Hefe vermag den Rohrzucker energisch in Gährung zu versetzen. 4) Die normale Hefe, welche zu einer vollständigen Rohrzuckergährung gedient hat, verhält sich gegen Acetat anders, wie normale: sie wird dadurch nicht mehr verflüssigt, doch giebt sie an Wasser die in ihr enthaltenen löslichen Substanzen ab. —

P. Miquel[1]) bespricht die Gegenwart des Alkoholfermentes in der Luft. Nach den Untersuchungen von Pasteur ist die Atmosphäre das Vehikel aller Fermente, und in den organisirten Elementen des Staubes, welche von den Winden fortbewegt werden, ist die Ursache der meisten freiwilligen Gährungen zu erblicken. Andere Autoren schreiben den Fermenten einen anderen Ursprung zu

1) P. Miquel, Compt. rend. LXXXVII p. 759; Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI p. 530; Monit. scientif. 1879 Nr. 445 p. 11; Chem. Centralbl. 1879 p. 36 und 524; Dingl. Journ. 234 p. 339; Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 2 p. 57.

und nehmen an, dass die organisirten Substanzen in den gährenden Flüssigkeiten sich aus diesen selbst unter dem Einflusse unbekannter Kräfte bilden. Der Verf. theilt einige Beobachtungen mit, welche zu Gunsten der ersteren Ansicht sprechen. Dieselben wurden in den weinbauenden Gegenden des südlichen Frankreichs ausgeführt. Als man im September ausgepressten Traubensaft, der durch Kochen sterilisirt war, in Gefässen, die völlig frei von Pilzkeimen waren, aufbewahrte, ging derselbe regelmässig in Gährung über. Nach des Verf.'s Beobachtungen sind es gewisse Insekten, welche um die Zeit der Weinlese die Hefekeime transportiren. Verhindert man die Annäherung derselben an den klaren und aufgekochten Most, so tritt sehr häufig Schimmelbildung, aber gar keine Gährung ein, selbst wenn man der Luft, welche mit den Keimen zahlreicher Mikrobien beladen ist, freien Zutritt gewährt. Hiernach ist es irrig, wenn man alle Arten der freiwilligen Alkoholgährung auf die Staubelemente der Luft zurückführt. Andererseits lässt sich aber auch leicht zeigen, dass die bewegte Luft wirklich Alkoholhefe transportirt. Als der Verf. 82 zugeschmolzene Ballons von 250—300 Cubikcentim. Inhalt, die mit sterilisirtem Traubensafte gefüllt waren, öffnete und alsbald wieder schloss, beobachtete er drei Fälle von alkoholischer Gährung: in dem ersten wurde sie erzeugt durch eine elliptische Hefe, im zweiten durch ein rundes sehr aktives Ferment und im letzten durch Mucor, dessen Körner oft 0,037 Millim. maassen. 11 Ballons von 1 Liter Inhalt ebenso behandelt zeigten ebenfalls zwei Fälle von Alkoholgährung; in beiden war das Ferment rund und sehr aktiv. 20 Ballons, die zur Vergleichung mit filtrirter Luft gefüllt waren, hatten keine Veränderung erlitten. Das alkoholische Ferment ist hiernach in der Luft enthalten, und zwar in der Gegend, in welcher der Verf. seine Versuche ausführte, in sehr reicher Menge. Als der Verf. dagegen die Versuche in Paris im Parke von Montsouris wiederholte, trat nur in einem einzigen Falle freiwillige alkoholische Gährung ein. — E. Reichardt[1]) (in Jena) bringt interessante Notizen über die Verbreitung der Pilze als Gährungserreger. — Ch. Chamberland[2]) stellte Versuche an über den Widerstand der Keime gewisser Organismen gegen eine Temperatur von 100°. Es geht aus dieser Untersuchung hervor, dass ein Organismus *(Bacillus subtilis?)* existirt, welcher sich auf folgende Weise verhält. Er ist vollkommen Aërobie und entwickelt sich nicht im Vaccuum oder in reiner Kohlensäure. Er pflanzt sich in allen organischen Flüssigkeiten fort unter der Voraussetzung, dass diese zuvor durch Kalilauge neutralisirt werden. In sauren Flüssigkeiten vermehrt er sich nicht. Er liefert Keime oder Sporen, welche in neutralen Mitteln mehrere Stunden lang einer Temperatur von 100°

1) E. Reichardt, Archiv der Pharm. 1879 XI Nr. 2 p. 155; Chem. Centralbl. 1879 p. 249.

2) Ch. Chamberland, Compt. rend. LXXXVIII p. 659; Monit. scientif. 1879 Nr. 449 p. 532; Chem. Centralbl. 1879 p. 343.

widerstehen. Die zu ihrer Tödtung nöthige Zeit ist je nach der angewandten Flüssigkeit verschieden. Bei 115° aber werden alle Keime rasch getödtet. Die Temperatur von 40° scheint für die Kultur dieser Organismen die angemessenste zu sein, aber sie entwickeln sich auch noch bei 50° gut. Im Verlaufe dieser Untersuchungen, welche schon alten Datums sind, begegnete der Verf. noch einem anderen Organismus, welcher auch ein Bacillus, aber nicht allein Aërobie, sondern zugleich auch Anaërobie ist. Er absorbirt den Sauerstoff der Luft, wenn er mit ihm in Berührung ist; im Vacuum wirkt er als Ferment und entwickelt ein aus Kohlensäure und Wasserstoff gemischtes Gas. In dieser Hinsicht verhält er sich der Bierhefe ähnlich. Er entwickelt sich auch in neutralen oder schwach alkalischen Mitteln, doch nicht in sauren. Auch er giebt Keime oder Sporen, welche einer Temperatur von 100° widerstehen, doch bei Weitem nicht so lange als die Sporen von *Bacillus subtilis*. Mit destillirtem Wasser kann man das Kochen etwa 30 Minuten fortsetzen, doch nach 40 Minuten sind alle Sporen getödtet. Bringt man sie in schwach saure Lösungen und kocht einige Minuten lang, so lassen sich diese Flüssigkeiten ohne Bildung von Organismen aufbewahren, doch die Sporen werden nicht getödtet. Die günstigsten Temperaturen für die Entwickelung dieses Organismus sind dieselben wie für den vorigen. Endlich sei erwähnt, dass die Flüssigkeiten, in denen sich der neue Bacillus vermehrt, sehr deutlich sauer werden, während die Reaktion durch die Entwickelung von Bacillus subtilis nicht verändert wird. Die hieraus sich ergebenden allgemeinen Schlussfolgerungen sind: 1) dass man Wasser durch halb- oder ganzstündiges Kochen mit Sicherheit nicht von allen Keimen organischer Wesen befreien kann, denn das gewöhnliche Wasser enthält immer, obgleich in sehr wechselnden Mengen, die Keime des vorherbeschriebenen Bacillus; 2) in allen Fällen, wenn man neutrale oder schwach alkalische organische Flüssigkeiten sammeln will, um ihre Conservation zu constatiren, oder im Allgemeinen stets, wenn man mit sterilen neutralen Flüssigkeiten arbeiten will, muss man sich ausgebrannter Apparate bedienen. —

Graham[1]) (in London) nahm ein Patent (E. P.) auf die Hervorrufung der Gährung von Lösungen, die fähig sind, Alkohol zu liefern. Das Wesentliche des Patentinhaltes bezieht sich auf ein Verfahren, rascher die Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, wie z. B. der Würzen der Brauer und Branntweinbrenner zu bewirken, und besteht in dem Einführen von Luft in diese Flüssigkeiten, entweder beim Beginn des Gährungsprocesses, oder während desselben. Die Luft kann kalt oder erwärmt angewandt werden, und wird in einem fein vertheilten Strome mittelst einer Druckpumpe durch die Flüssigkeit getrieben. — Unter der Ueber-

1) Graham, Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 210; Chem. Zeit. 1879 Nr. 22 p. 289.



schrift: „Sturz von Pasteur's Gährungstheorie" veröffentlichte V. Griessmeyer[1]) einen Aufsatz *gegen* Pasteur's Anschauungen über die Alkoholgährung und *für* die von Nägeli aufgestellte Gährungstheorie (molekular-physikalische oder moderne Contakttheorie). — Berthelot und Pasteur liegen sich in Bezug auf die Interpretation der Gährungserscheinungen noch immer in den Haaren. Die Expektorationen Berthelot's[2]) bringt ausführlich der *Monit. scient.*, eben so auch die Entgegnungen Pasteur's[3]). —

M. Nencki[4]) suchte die Frage nach der Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei fehlendem Sauerstoff ihrer Lösung zuzuführen. Nach Gunning[5]) tritt die Fäulniss im zugeschmolzenen Glasapparate bei Sauerstoffabschluss entweder gar nicht ein, oder hört, wenn eingetreten, nach einiger Zeit gänzlich auf. Da dies mit früheren Beobachtungen des Verf.'s im Widerspruche steht, so hat dieser Gunning's Versuche wiederholt und seine früher ausgesprochene Ansicht, dass lebende Organismen bei Luftabschluss Zersetzung grosser Mengen organischer Substanzen nicht nur hervorrufen, sondern auch vollenden können, bestätigt gefunden. Es kommt aber hierbei darauf an, nicht blos lebensfähige Spaltpilze, sondern auch frische, bei Luftabschluss lebensfähige Keime von Spaltpilzen zuzuführen und ferner dafür zu sorgen, dass sich die Fäulnissprodukte (unter denen ja antiseptisch wirkende, z. B. Phenol, Indol etc., sind) nicht anhäufen und dadurch den Fortgang der Fäulniss hemmen. Denn Verf. ist durchaus der Ansicht, dass ähnlich, wie bei den höher organisirten Wesen, auch bei den Spaltpilzen ihre eigenen Ausscheidungsprodukte für sie Gifte sind. — Ferner kann eine weitere Ursache für das Misslingen der Gunning'schen Versuche darin gelegen haben, dass, wenn auch in dem „inficirenden Tropfen" fast alle Bakterienformen repräsentirt waren, doch gerade diejenigen Formen der Spaltpilze oder deren Keime fehlen konnten, welche des Sauerstoffs zu ihrem Leben und zur Zersetzung der Nährlösung nicht bedürfen (Anaërobien). Zu letzteren par excellence gehören die Coccen, welche sich stets im Innern der faulenden Flüssigkeit entwickeln, während aörobie Formen an der Oberfläche eine die Luft abhaltende schützende Decke bilden, was schon von Pasteur gezeigt, von vielen Späteren bestätigt ist, und auch vom Verf. durch mitgetheilte Versuche wieder bestätigt wird. Die bei Luftabschluss lebensfähigen Formen der Coccen können selbst Siedehitze widerstehen. Alle Versuche, welche der Verf. mittheilt, gehen dahin, dass die Mikroorganismen ohne freien

1) Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 7 p. 198.

2) Monit. scientif. 1879 Nr. 446 p. 153; 447 p. 287; 157, 160 (siehe ferner Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 998 p. 21).

3) Monit. scientif. 1879 Nr. 446 p. 153, 158; 447 p. 285, 290.

4) M. Nencki, Journ. f. prakt. Chemie XIX p. 309; Chem. Centralbl. 1879 p. 442; Dingl. Journ. 233 p. 175; 234 p. 339; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1470.

5) Jahresbericht 1878 p. 871.

Sauerstoff leben können und eben deshalb Gährung und Fäulniss hervorrufen, sobald nur die Aussaat frisch und jung, und das Entweichen der flüchtigen Fäulnissprodukte möglich ist. — Allerdings ist Verf. der Ansicht, dass bei der Fäulniss der Proteïnsubstanzen bei Luftausschluss Produkte gebildet werden, wie z. B. Glykokoll, Buttersäure, Essigsäure, Phenol, Indol u. s. w., welche nicht weiter in noch einfachere Verbindungen übergeführt werden können. Einige von ihnen, wie z. B. Essig- oder Buttersäure, können erst durch die nur an der Luft lebensfähigen Spaltpilze — mit Hülfe des atmosphärischen Sauerstoffs — zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Die Fäulniss der Proteïnsubstanzen ist darin der Alkoholgährung gleich. Aehnlich wie durch die Hefe der Zucker zu Alkohol und Kohlensäure umgewandelt wird und mit der vollständigen Ueberführung des Zuckers in die obigen Produkte die Alkoholgährung vollendet ist, so verhält es sich mit der Fäulniss. Für beide Processe ist der Zutritt oder Ausschluss des Sauerstoffs gleichgültig. So wie der aus Zucker entstandene Alkohol durch die nur an der Luft vegetirenden Pilzformen zu Essigsäure und schliesslich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, ebenso werden bei Luftzutritt die durch die Fäulniss gebildeten Fettsäuren, sowie gewisse Amidosäuren durch bestimmte Formen der Spaltpilze zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak verbrannt. — J. W. Gunning[1]) stellte ebenfalls Untersuchungen an über die Lebensfähigkeit der Spaltpilze bei *fehlendem Sauerstoff*; Nencki und Schaffer[2]) über die chemische Zusammensetzung der Fäulnissbakterien. — Van Tieghem[3]) berichtet über eine eigenthümliche Gährung der Cellulose unter dem Einflusse eines schon von Mitscherlich und Trécul beobachteten, als Amylobakter bezeichneten, zu den Anaërobiern zu zählenden Bacillus. Derselbe überdauert die Siedetemperatur und kann daher durch Aussaat, z. B. von alten Kartoffelschnitten in die siedende Nährflüssigkeit, leicht rein erhalten werden. Der Amylobakter löst die Zellwand, am leichtesten solche zarten Gewebe, nicht aber den Inhalt der Zellen, kann aber auch in Lösungen von Zucker und solchen anderen Kohlehydraten, welche er dann in Glycose verwandelt, gezüchtet werden. Dabei entsteht Kohlensäure und eine andere, nicht näher untersuchte Säure, welche öfter abgestumpft werden muss, wenn das Ferment sich weiter entwickeln soll. Wird Cellulose und Zucker zugleich dem Amylobakter geboten, so vernichtet er den letzteren, ehe er die erstere angreift. Der Verf. schliesst aus diesem Umstand, dass die Auflösung der Cellulose *nicht* durch ein lösliches Ferment erfolge, dass vielmehr unmittelbare Berührung mit dem Pilze hierzu erforderlich sei. —

1) J. W. Gunning, Journ. f. prakt. Chemie 1879 Bd. 20 p. 434.
2) Nencki und Schaffer, Journ. f. prakt. Chemie 1879 Bd. 20 p. 443.
3) Van Tieghem. Compt. rend. LXXXVIII p. 205; Monit. scientif. 1879 Nr. 447 p. 296; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 21 p. 329.

Literatur.

1) Bersch, Jos., die Hefe u. die Gährungserscheinungen. Mit 75 in den Text gedruckten Holzschn. Berlin 1879. Wiegandt, Hempel u. Parey. (Auch unter dem Titel: Bersch, Gährungschemie für Praktiker. 1. Th.)

Die Theorie der Gährungsgewerbe nimmt seit Jahrzehnten die Thätigkeit zahlreicher Forscher auf den Gebieten der Pflanzenphysiologie, der Chemie und Technologie in Anspruch, ohne dass es jedoch gelungen wäre, die einschlägigen Fragen in genügender Weise zu lösen. Die meisten der Veröffentlichungen wurden nur von einer geringen Zahl von Fachgenossen beachtet und die Praxis nahm von den Fortschritten in dem Ausbau der wissenschaftlichen Grundlage der Gährungserscheinungen so gut wie keine Notiz und beharrte in ihrem traditionellen Schlendrian. Fehlt es nun auch auf dem Gebiete der Gährungsgewerbe keineswegs an guten Büchern für den Praktiker wie für diejenigen, die sich, wie der Verwaltungsbeamte und der Technologe, nur über gewisse Fragen Aufschluss holen wollen (es sei hier beispielsweise des ausgezeichneten Werkes von Märcker über Spiritusfabrikation, des vortrefflichen Buches von Lintner über die Bierbrauerei gedacht), so gab es doch kein specielles Werk über alle Zweige der auf die Gährung sich stützenden chemischen Gewerbe, welches, für die Bedürfnisse der Praxis berechnet, die Resultate der wissenschaftlichen Forschung kritisch gesichtet in einfacher Art dem Praktiker vorführt und die Gährungsgewerbe gewissermaassen als das verbindende Glied zwischen Industrie und Ackerbau hinstellt. Der Verf. hat es nun versucht, diese in der Gährungsliteratur unzweifelhaft bestehende Lücke auszufüllen und eine encyklopädische Darstellung der gesammten Gährungsgewerbe zu veröffentlichen, die von der wissenschaftlichen Begründung derselben ausgeht und den inneren Zusammenhang aller hierher gehörigen Gewerbe zeigt. Nach dem vorliegenden Prospektus beabsichtigt der Verf. nach und nach die Schilderung der Malz-, Dextrin- und Stärkezuckerfabrikation, der Brauerei und Presshefenbereitung, der Branntweinbrennerei, der Weinbereitung, der Essigfabrikation und der Verwerthung der bei den Gährungsgewerben sich ergebenden Rückstände erscheinen zu lassen, und fing sein Werk an mit einer Darstellung des Wesens der Hefe und der Lehre von den Gährungserscheinungen. Diese Darstellung bildet den jüngt erschienenen ersten Theil des Gesammtwerkes. Wer die enormen Schwierigkeiten kennt, die sich einer klaren, von Widersprüchen freien Darlegung der verschiedenen Ansichten über die Hefe und der Interpretation der beobachteten Gährungserscheinungen entgegenstellen, wird dem Verf. die Anerkennung zollen müssen, dass er alle Anschauungen, welche seit der Begründung der neueren Chemie bis in die jüngste Zeit (also von Fabroni und J. v. Liebig an bis auf Nägeli) über das Wesen der Vorgänge bei der Gährung sich geltend gemacht haben, in ruhiger objektiver Weise im Zusammenhange darstellt und so seiner mit grosser Gewissenhaftigkeit und Treue ausgeführten Arbeit unter allen Umständen einen bleibenden historischen Werth sichert. Nach dem ersten Theile des Werkes zu urtheilen, haben wir von dem Verf., dessen Name auf dem Gebiete der Gährungsgewerbe einen guten Klang hat, ein treffliches Werk zu erwarten, dessen weiteren Theilen wir mit Vergnügen entgegensehen. R. W.

2) Theorie der Gährung. Ein Beitrag zur Molekularphysiologie von C. v. Nägeli. München 1879. R. Oldenbourg.

Der berühmte Verf. behandelt in der vorliegenden Monographie ausführlich seine neue Theorie der Gährung (die molekular-physikalische oder moderne Contakttheorie), welche wesentlich basirt ist auf die dem Verf.

eigenthümlichen allgemeinen Anschauungen über die Mechanik chemischer, physikalischer und physiologischer Reaktionen. Es würde zu weit führen, auf die Arbeit selbst des Näheren einzugehen; wir müssen uns darauf beschränken das reichliche Material an neuen, theilweise in direktem Widerspruch mit älteren Angaben stehenden Beobachtungen anzudeuten. a) Liebig's Gährungstheorie gründet sich auf der sogenannten „Selbstgährung der Hefe". — Die Theorie ist unhaltbar, denn die Selbstgährung existirt überhaupt nicht. Wenn Liebig und auch Andere durch Selbstgährung der Hefe Alkohol erhielten, so geschah dies durch Verunreinigung der Gährungen mit Spaltpilzen. Alkohol entsteht bei der Selbstgährung nur, wenn Sprosspilzschleim (Aussonderungen der Hefe) durch Spaltpilze in Zucker und dieser wieder durch gesunde Hefezellen in Alkohol umgewandelt wird. b) Pasteur's Gährungstheorie ist ebensowenig aufrecht zu erhalten, denn wenn die Gährwirkung durch Mangel an freiem Sauerstoff zur Athmung hervorgerufen wird, so müsste die Gährung bei Sauerstoffmangel stark, bei Sauerstoffreichthum schwach sein. Thatsächlich ist der umgekehrte Fall: Sauerstoffzufuhr befördert unter allen Umständen die Gährwirkung. c) Essigätherbildung findet statt, wenn durch Hefe erzeugter Alkohol im *status nascens* durch Essigsäureferment oxydirt wird. Die nothwendige Voraussetzung dieser neuen Beobachtung ist, dass Hefe Gährung erregen kann in einer Atmosphäre freien Sauerstoffs. d) Die bestehenden Gährungstheorien erfordern das Eindringen des zur Zersetzung gelangenden Zuckers in das Innere der Hefenzelle durch Osmose; obgleich die Rechnung nachweist, dass die nothwendige osmotische Leistung der Hefenmembrane im Vergleich mit der Zucker-Osmose durch Pergamentpapier nicht allzugross ist, sprechen doch zwei Thatsachen dafür, dass die Zersetzung des Zuckers *ausserhalb* der Hefenzellen erfolgt. α) Die extracellulare Gährwirkung der Hefe wird beobachtet an einer Alkoholbildung in Früchten (nicht zu verwechseln mit der sogenannten Selbstgährung der Früchte). Auf der Aussenseite unverletzter Früchte aufgelagerte Hefenzellen wirken durch die Membrane der Früchte hindurch, und zersetzen den in den Früchten vorhandenen Zucker. Der Beweis dafür, dass keine Selbstgährung vorliegt, wird gefunden in der Beobachtung, dass diese Alkoholbildung nur stattfindet bei in Wasser getauchten (die Hefe wird durch *Benetzung* lebensfähig), aber nicht bei in Oel untergetauchten Früchten. β) Das beste Mittel zur Reinzüchtung der Hefe, resp. zur Verdrängung fremder Organismen ist die Aussaat eines so grossen Hefenquantums, dass von vornherein eine lebhafte Gährung entsteht, und zwar sind auf 1 Liter Nährlösung mindestens 1,7 Grm. Hefentrockensubstanz, resp. 10 Cubikcentim. Hefenbrei zu geben. Diese Erscheinungen sind einzig und allein zu erklären durch die Annahme, dass die Hefe eine Wirkung nach aussen übt: diese Wirkung besteht in Molekularschwingungen, welche von dem Plasma ausgehen und durch die Art des Plasmas bedingt sind, die sich weiter durch die Membrane in die Nährflüssigkeit fortsetzen, dort dem Leben fremder Organismen feindlich sind und zu gleicher Zeit das Zerfallen des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure anregen. Dieser Punkt ist der Cardinalpunkt der neuen Gährungstheorie. e) Unter gewissen Verhältnissen scheidet Hefe Eiweiss aus. Lebende und abgestorbene Hefe, wenn sie keine Gährung hervorrufen, scheiden Eiweiss nur in alkalischen Flüssigkeiten aus. Lebende und die Gährung hervorrufende Hefe scheidet Eiweiss aus in schwach sauren und alkalischen Lösungen, Peptone dagegen aus stark sauren Flüssigkeiten. Eiweiss wäre mithin diffundirbar. —

3) Ottomar Herrmann (Oberlehrer), Ueber die Gährung. Bautzen 1879. Ed. Rühl.

Eine chronologische Zusammenstellung der Ansichten und Arbeiten über die Natur der Gährung. Die jüngst veröffentlichten Untersuchungen von Nägeli wurden in der Arbeit noch nicht mit in Betracht gezogen.

B. *Weinbereitung.*

Nach einer vorläufigen Mittheilung von J. Moritz[1]) wirkt der als Mittel gegen die Traubenkrankheit *(Oïdium Tuckeri)* angewendete gepulverte Schwefel, wie Versuche gelehrt haben, dadurch, dass daraus bei einer Temperatur von 20—30° schweflige Säure entsteht. — A. Hilger[2]) (in Erlangen) bestimmte die Mineralbestandtheile der Rieslingstraube aus den ärarialischen Weinbergen bei Würzburg der Lagen „Stein“ und „Leisten“. Trockensubstanz: Stein 13,98 Proc., Leisten 1,85 Proc. Mineralbestandtheile: Stein 1,52 Proc., Leisten 1,14 Proc. In der folgenden Tabelle ist die procentische Zusammensetzung der Asche gegeben; zur Vergleichung ist eine Aschenanalyse von A. Blankenhorn und L. Rössler für Sylvaner aus Baden (Müllheim) hinzugefügt.

In 100 Thln. Asche:

	Riesling Stein	Riesling Leisten	Sylvaner (Müllheim)
Kali	33,04	34,67	48,46
Natron	1,84	1,21	0,45
Kalk	8,55	11,0	7,33
Magnesia	2,61	1,42	3,75
Eisenoxyd	1,04	0,45	0,10
Kieselsäure	1,00	0,45	1,71
Kohlensäure	22,51	23,78	24,38
Salzsäure	2,29	2,03	0,96
Schwefelsäure	4,54	4,19	4,89
Phosphorsäure	21,08	19,72	7,36

Zum Conserviren von Most will M. Schlesinger[3]) (in Grünberg) nach einem Patent (D. R. P. Nr. 5902) frischen Traubenmost mit 1 Proc. frisch gefällter Thonerde zum Kochen erhitzen, dann 12—14 Stunden stehen lassen und filtriren; hierauf wird er unter 4—5 Atm. mit Kohlensäure gesättigt und auf Flaschen gefüllt. (Unzweifelhaft enthält ein solcher Most grössere oder geringere Mengen von weinsaurer Thonerde. d. Red.). —

R. Kayser[4]) veröffentlichte die Ergebnisse einer Untersuchung spanischer und italienischer Rothweine. Die Weine enthielten in 100,0 Cubikcentim.

1) J. Moritz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1938.
2) A. Hilger, Landwirthschaftl. Versuchsstationen XXIII p. 451; Chem. Centralbl. 1879 p. 424; Dingl. Journ. 233 p. 494.
3) M. Schlesinger, Dingl. Journ. 233 p. 350.
4) R. Kayser, Mittheil. des Bayr. Gewerbemuseums 1879 Nr. 2 p. 5.

	I	II	III	IV
Alkohol	12,7	17,3	14,7	13,9 Cubikcentim.
Extrakt	3,02	3,81	3,99	3,77 Gramm
Aschenbestandtheile	0,310	0,56	0,34	0,33 „
Freie Säure	0,450	0,38	0,36	0,447 „
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,029	0,25	0,035	0,033 „
Schwefelsäure (SO_3)	0,090	0,159	0,025	0,030 „
Kalk	0,032	0,013	0,014	0,012 „
Magnesia	0,040	0,035	0,019	0,018 „
Kieselsäure (SiO)	0,006	0,003	0,004	0,006 „
Thonerde (Al_2O_3)	0,003	0,004	0,003	0,002 „
Eisenoxyd (F_2O_3)	0,001	vorhanden	0,002	0,001 „
Kalium	0,091	0,095	0,115	0,094 „
Natrium	0,013	0,016	0,006	0,011 „
Zucker	0,24	0,19	0,65	0,39 „
Chlor	vorhanden			
Stickstoffhaltige Substanz	vorhanden			

I Fournas, II Benicarlo, III Barletta, IV Brindisi.

Louis Janke[1]) (Medicinalchemiker in Bremen) theilte folgende zwei Analysen von Wein mit:

Laufende Nr.	Specif. Gewicht bei 15° C.	Extrakt in Proc.	Alkohol in Gewichts-Proc.	Glycerin in Proc.	Asche in Proc.	Phosphorsäure in Proc.	*Bemerkungen.*
1	0,9950	1,81	9,92	0,246	0,369	0,028	Bordeaux-Wein.
2	1,0200	10,86	14,22	—	0,463	0,021	Spanischer Wein (Benicarlo).

R. Kayser[2]) (in Nürnberg) analysirte eine Anzahl californischer Weine[3]). —

J. Nessler[4]) verbreitet sich über den Extraktgehalt des Weines und über die Schwierigkeiten der Bestimmung desselben. Ueber letzteren Punkt giebt auch Skalweit[5]) sehr beachtenswerthe Notizen. — Haas[6]) hielt einen Vortrag über die Anwendung der Polarisationsapparate zur Erkennung mit Stärkezucker gallisirter Weine. Aus dem Vortrage, der in weiteren Kreisen bekannt zu werden verdiente, geht hervor, dass von 1153 österreichischen Weinsorten, die unter der Leitung des Verf.'s untersucht wurden, nur 10 (also kaum 1 Proc.) als gallisirt sich erwiesen. — G. Dahm[7])

1) Beilage zu den Veröffentlichungen des Kaiserl. Deutschen Gesundheitsamtes 1879 Nr. 21.

2) R. Kayser, Mittheil. des Gewerbemuseums in Nürnberg 1879 Nr. 19 p. 74.

3) Vergl. die Arbeit Merrick's, Jahresbericht 1877 p. 749.

4) J. Nessler, Weinbau 1879 Nr. 21 p. 161.

5) Jahresbericht des Untersuchungsamtes in Hannover 1878/79.

6) Haas, Separatabdruck aus den Mittheilungen der k. k. Landwirthschafts-Gesellschaft in Wien (eingegangen am 13. Juni 1879).

7) G. Dahm, Annal. der Oenologie 1879 p. 85; Dingl. Journ. 233 p. 175.

macht Mittheilung über die Bestimmung des Alkoholgehaltes in Wein (und Bier) und zeigt an einer Reihe von Beispielen, dass ein allgemein giltiges Verhältniss zwischen Alkoholvolum- und Gewichtsprocenten beim Wein (und Bier) nicht besteht. Um daher den Alkoholgehalt dem Gewicht nach zu finden, wenn man bei der Ausführung der Untersuchung Wein und Destillat auf gleiches Volum gebracht hat, suche man in einer Gewichtsprocente angebenden Tabelle den dem specifischen Gewicht des Destillates entsprechenden Procentgehalt auf, multiplicire diesen Procentgehalt des Destillates mit dem specifischen Gewicht desselben und dividire durch das specifische Gewicht des Weines. — Reitlechner[1]) empfiehlt die Bestimmung der freien Säure im Moste und im Weine mit Kalkwasser, welches vor titrirter Alkalilösung unläugbare Vortheile besitzt. — Ueber den Gehalt an Schwefelsäure im Wein mit Bezug auf die Arbeit von Marty[2]) erhob sich eine Meinungsverschiedenheit zwischen G. Lunge[3]) und C. Nessler[4]), die dem Anschein nach auf einen Druckfehler in einer Arbeit Nessler's[5]) über die Schwefelsäure im Wein zurückzuführen ist. — Ueber die freie Weinsäure im Wein macht J. Nessler[6]) Mittheilungen, so wie über die Art und Weise, der unter Umständen gebotenen Entfernung derselben durch Ausfällen mit Kaliumcarbonat oder Calciumcarbonat. —

L. Weigert[7]) publicirte eine Arbeit über die Bestimmung der Essigsäure im Weine. Bekanntlich erfordert die genauere Bestimmung der Essigsäure in Weinen ziemliche Mühe, da dieselbe durch einfache Destillation, wenn diese auch bis nahe zur Trockene fortgeführt wird, aus dem stets syrupartigen Rückstand sich nicht vollständig entfernen lässt. Es werden immer wechselnde Mengen von Essigsäure zurückgehalten. E. Kissel[8]) hat eine genauere Bestimmungsweise ermittelt, die darauf basirt ist, dass der Siedepunkt der Flüssigkeit durch einen Phosphorsäurezusatz erhöht wird. 50 Cubikcentim. der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit 20 Cubikcentim. salpetersäurefreier Phosphorsäure (von der Dichte 1,12) versetzt, in ein Gefäss von etwa 200 Cubikcentim. Inhalt gebracht und destillirt, die Vorlage fasst etwa 500 Cubikcentim. Man destillirt im Sandbade 5 Mal hinter einander ab, und zwar so, dass bei jeder Destillation die

1) Reitlechner, Weinlaube 1879 XI I p. 69; Weinbau 1879 Nr. 20 p. 157.
2) Jahresbericht 1877 p. 753; 1878 p. 919.
3) G. Lunge, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 929; Chemic. News 1879 XL Nr. 1036 p. 169.
4) J. Nessler, ibid. p. 1161.
5) Jahresbericht 1877 p. 773 und Zeitschrift f. analyt. Chemie XVIII p. 236.
6) J. Nessler, Weinbau 1879 Nr. 14 p. 106.
7) L. Weigert, Zeitschrift für analyt. Chemie 1879 p. 207; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1134; Dingl. Journ. 232 p. 286; im Auszuge Chem. Zeit. 1879 Nr. 22 p. 287; Chem. Centralbl. 1879 p. 474.
8) Zeitschrift für analyt. Chemie VIII p. 420.

Flüssigkeit im Kolben sich auf 20 Cubikcentim. concentrirt hat, worauf man sie zur jedesmaligen neuerlichen Destillation mittelst destillirten Wassers wieder auf das ursprüngliche Volumen bringt, das heisst auf 50 Cubikcentim. Bei Weinen versetzt Kissel die zu prüfenden 50 Cubikcentim. mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion, verjagt im Wasserbade den Alkohol, filtrirt vom gebildeten Barytniederschlage ab und verwendet das Filtrat, in dem sich die Essigsäure an Baryt gebunden findet, zur Destillation nach oben angeführtem Vorgang. Man findet hierbei sowol die freie als gebundene Essigsäure zusammen. Was nun die Ausführung betrifft, so ist dieselbe nicht so einfach und bequem als sie zu sein scheint. Man ist genöthigt bei der Destillation genau darauf zu achten, dass das Volumen der abdampfenden Flüssigkeit nicht zu gering werde, ausserdem stösst dieselbe so intensiv, dass sogar der Kolben gefährdet erscheint. Auch ist es nicht selten, dass selbst bei geräumigeren Gefässen Theile der Flüssigkeit in die Abzugsröhre geschleudert werden, und ist diesem Stossen auch dadurch nicht abzuhelfen, dass man über den Sand Eisenfeilspäne schichtet und in die Flüssigkeit Platindraht oder Platinblech legt. Auch ein Anbrennen der Flüssigkeit ist nur zu leicht möglich, weil man das Sandbad ziemlich warm halten muss; endlich dauert die Operation so lange, dass man für eine Essigsäurebestimmung 4—6 Stunden Zeitverlust, allein während der Destillation, zu rechnen hat, weil man dieselbe mindestens 5 Mal ausführen muss, soll das Resultat auf Genauigkeit Anspruch machen können. Von der Thatsache ausgehend, dass kleine Mengen Wein sich leicht zur vollständigen Trockene bringen lassen, wenn die verdampfende Oberfläche eine möglichst grosse ist, machte der Verf. den Versuch je 20 Cubikcentim. Wein zur Trockene zu bringen, indem er in die in kleine Bechergläser gefüllte Flüssigkeit gewaschenen Sand, Filtrirpapierschnitzel, Bimstein und dergleichen poröse Körper brachte und das Ganze andauernd einer Temperatur von 100° C. aussetzte. Es leitete ihn die Vermuthung, dass man in diesem Falle die sich bei der Titrirung mit Kalilauge ergebende Differenz zwischen Wein und seinem beim Trocknen nach obiger Weise erhaltenen Rückstand als Maassstab für die flüchtigen Säuren, die man in der Regel als Essigsäure zusammenfasst, benutzen könne. Allein zahlreich angestellte Versuche ergaben stets unbrauchbare Resultate. So war z. B. die Differenz bei einem und demselben Wein, ausgedrückt in Cubikcentimetern Kalilauge (1 Cubikcentim. = 0,01 Grm. Weinsäure), bei Wein mit Papier 3,95, bei einer gleichen Probe 4,05, bei Wein mit Bimsstein 6,85, bei Wein ohne jeden Zusatz 5,15 Cubikcentim. u. s. w. Noch schlechtere Resultate wurden erhalten, als gemessene Essigsäurezusätze gegeben wurden. Es musste daher hiervon abgesehen werden und versuchte der Verf. nun durch Herabsetzung des Siedepunktes zu einer besseren und schnelleren Essigsäurebestimmung zu gelangen, als die Kissel'sche Methode sie bietet. Diese Herabsetzung konnte erreicht werden durch verschiedene Mittel.

a) man ersetzte das Wasser durch eine flüchtigere Substanz, z. B. Alkohol, Aether u. dgl. b) man verminderte den Luftdruck im Innern des Destillationsapparates. In beiden Fällen war anzunehmen, dass die Essigsäure leichter in's Destillat übergehen werde. Bei der Durchführung der Versuche zeigte sich jedoch, dass leichter flüchtige Flüssigkeiten, wie z. B. Alkohol, so stark schäumen, dass man nicht hinlänglich grosse Gefässe anwenden könnte. Dagegen führte das letztere Mittel zu einer durchaus praktischen Methode, welche seither auch vielfach Erprobung fand. Dieselbe wird in folgender Weise ausgeführt: 40 oder 50 Cubikcentim. Wein werden in einen Kolben, der einen längeren festen Hals hat, und etwa 220—250 Cubikcentim. Inhalt besitzt, gegeben. Der Kolben ist durch Gummistopfen und Glasrohr mit dem Kühlapparat verbunden. (In der Abhandlung ist der Apparat abgebildet.) Das Sammelrohr des Kühlapparates steht mit einer starkwandigen Eprouvette in Verbindung. Diese ist mit einem 2 Mal durchbohrten Kautschukstöpsel versehen, durch dessen eine Oeffnung das Sammelrohr des Kühlers geht, welches innen etwa 2—3 Centim. hervorsteht. Eine gebogene Glasröhre, in das andere Loch gesteckt, vermittelt durch einen Kautschukschlauch die Verbindung mit einer Bunsen'schen oder anderen Wasserluftpumpe. Die Röhre selbst hat man vorher annäherungsweise ausgemessen und die der schiefen Lage entsprechende Flüssigkeitsmarke für 40 oder 50 Cubikcentim. an derselben angebracht. — Als Wasserbad benutzt der Verf. ein kupfernes; von der in der Abhandlung zu ersehenden Form, doch wird statt des Wassers eine gesättigte Kochsalzlösung genommen, welche bei 109° C. siedet. Wenn alle Verbindungen gut passen, so wird der Kolben mit der abgemessenen Flüssigkeit durch Senken des Kühlrohrs bis zum Halse in das Bad gesteckt und der Pumpenhahn geöffnet. In wenigen Minuten, nachdem die Luftverdünnung eintrat, welche bei seinen Versuchen bis 500 Millim. Quecksilberdruck ging, ist die gesammte Flüssigkeit tropfenweise in die markirte Röhre übergegangen. Die Pumpe braucht, nachdem eine Luftverdünnung eintrat, gar nicht weiter zu wirken, denn durch die sofortige Condensation der Wasserdämpfe bleibt die Verdünnung von selbst erhalten. Hat das Destillat die Marke nahezu erreicht, so nimmt man die Flamme weg, hebt das Kühlrohr sammt Kolben in die Höhe, entfernt die markirte Eprouvette durch langsames Drehen an dem Stöpsel, so dass die Luft nach und nach hinzu treten kann, und giesst das Destillat in ein anderes Gefäss behufs Titrirung. Dem Rückstand im Kolben wird nun wieder so viel destillirtes Wasser zugesetzt, als Flüssigkeit anfangs vorhanden war, also 40 oder 50 Cubikcentim. Man beginnt nun den Destillationsprocess von neuem und wiederholt die Operation noch drei Mal. Es ist unnöthig, das Kühlrohr jedes Mal nachzuspülen, da dies durch die nachfolgend überdestillirende Flüssigkeit besorgt wird; auch braucht man nicht ängstlich den letzten destillirenden Tropfen, der bis zur Marke noch fehlt, abzuwarten, da

der grösste Theil der Essigsäure immer anfangs übergeht. Ausdrücklich wird bemerkt, dass bei der angegebenen Kolbengrösse jeder gute Glaskolben Stand hält und auch keine weitere Gefahr vorhanden ist. Ein einmal erprobter Kolben leistet durch viele Operationen die besten Dienste. Wird die Kühlung gut unterhalten, so geht keine Spur Flüssigkeit oder Essigsäure verloren, um aber den Wechsel zwischen Luftverdünnung und normalem Drucke besser zu controliren und langsamer aufzuheben, empfiehlt es sich, den Verbindungsschlauch zwischen Eprouvette und Pumpe aus gewöhnlichem, also nicht dickwandigem Kautschuk zu wählen, so dass derselbe bei eintretender Verdünnung zusammengepresst wird und von selbst einen Abschluss giebt. Einige Belegzahlen sollen den Werth des Verfahrens beleuchten. Von 40 Cubikcentim. eines Rothweines verbrauchte

	Cubikcentim. Kalilauge a.	b.
das 1. Destillat . .	5,5	5,4
„ 2. „ . .	0,7	0,7
„ 3. „ . .	0,3	0,3
„ 4. „ . .	0,25	0,2
„ 5. „ . .	0,1	0,15
	6,85	6,75

oder, da 1 Cubikcentim. Kalilauge 0,008 Grm. Essigsäure entsprach, bei a 0,0548 Grm., bei b 0,0540 Grm. Die Differenz liegt also in den Grenzen der Beobachtungsfehler beim Neutralisiren, denn wie schon Mohr[1]) bemerkt, tritt der Farbenunterschied bei Essigsäure nicht so scharf auf und ist es geboten, bei Anwendung von Lackmus auf die blaue Farbe einzustellen. Demselben Wein wurde chemisch reine Essigsäure (0,5 Cubikcentim.) zugesetzt, welche zur Titration 43,3 Cubikcentim. derselben Kalilauge erforderte. Die Destillation ergab

1. . .	43,8 Cubikcentim.
2. . .	5,4 „
3. . .	0,6 „
4. . .	0,25 „
5. . .	0,2 „
	50,25 Cubikcentim.

Zieht man die bei dem ersten Versuche gefundenen Cubikcentimeter Kalilauge für die schon vorhandene Essigsäure ab, so erhält man 43,5 und 43,4 Cubikcentim. statt der zugesetzten Menge von 43,3 Cubikcentim. Was die Dauer der Ausführung anbelangt, so kann man, wenn die Destillationen hintereinander folgen, leicht in $^3/_4$ Stunden eine Essigsäurebestimmung vollenden. Man wird auch keine zu grossen Fehler begehen, wenn man, anstatt die 5. Destillation wirklich auszuführen, das Resultat der 4., welche Flüssigkeit man dann nicht mit den ersten drei Destillaten zusammen, sondern separat titrirt, auch für die unterlassene 5. Destillation in Anschlag bringt, wodurch wiederum etwas Zeit erspart wird. —

1) Mohr, Lehrbuch der chem.-analyt. Titrirmeth. 1879 p. 154.

Berthelot[1]) berichtet über die Veränderungen, welche der Wein bei der Aufbewahrung erleidet. Verf. hat einige Flaschen alten Portwein, welche bei ihm mehrere Jahre gelegen hatten, untersucht. Der eine (*A*) war im Jahre 1780, der andere (*B*) vor etwa 45 Jahren bereitet. Ersterer besass eine blassgelbe, weit hellere Farbe als letzterer, welcher seinerseits wieder heller war als der frische Portwein. Der Geschmack des hundertjährigen Weines war trocken, etwas bitter; ein reichlicher Absatz von Farbstoff haftete wie ein unlöslicher Lack fest an der Flaschenwand. Die Dichtebestimmung ergab: (*A*) = 0,988, (*B*) = 0,991 bei 10°. Der feste Rückstand betrug bei (*A*) 3,36 Proc., bei (*B*) 5,50 Proc. Von Basen fanden sich in beiden Weinen Kali, Kalk und etwas Eisen. Die festen organischen Substanzen bestanden aus Zucker und Säuren. (*A*) enthielt 1,25 Proc. reducirenden Zucker und nach der Inversion durch eine Mineralsäure 1,29 Proc.; Rohrzucker war also in nicht wahrnehmbarer Menge darin enthalten. *B* enthielt 3,15 Proc. reducirenden Zucker und nach der Inversion 3,68 Proc. Nach 100 Jahren war also der Rohrzucker vollständig verschwunden. Hieraus ergiebt sich die ausserordentliche Langsamkeit der durch die organischen Säuren auf den Rohrzucker ausgeübten invertirenden Wirkung. Der Säuregehalt (auf Weinsäure berechnet) betrug bei *A* 5,17 Grm., bei *B* 5,46 Grm. im Liter. Aus dem Alkoholgehalte (16 Proc.) und auf Grund der Untersuchungen über die Bildung der Aether berechnet sich die durch Aetherifikation neutralisirte, als Weinsäure betrachtete Säure bei *A* auf 1,11, bei *B* auf 1,17, entsprechend 2,66, resp. 2,83 Aethylweinsäure. Hieraus ergiebt sich der ursprüngliche Gehalt an Weinsäure für *A* = 6,28, für *B* = 6,73 Grm. im Liter. Der Weinsteingehalt betrug bei *A* 0,27 Grm., bei *B* 0,42 Grm. im Liter. Dieser geringe Gehalt ist vielleicht durch Abscheidung eines Theiles des ursprünglich vorhandenen Weinsteines mit dem Farbstoffe zu erklären, und in der That hat eine Untersuchung dieses Farbstoffes einen geringen Weinsteingehalt ergeben. Auf Grund dieser Daten berechnet sich die Zusammensetzung der Trockensubstanz von 100 Thln. beider Weine, wie folgt:

	A	*B*
Reducirende Zucker	1,25	3,15
Rohrzucker	0,04 (?)	0,53
Freie Säuren	0,51	0,52
Aetherific. Säuren	0,27	0,28
Kaliumbitartrat	0,03	0,04
	2,10	4,52

ausserdem Glycerin und andere Substanzen *A* 1,16, B 0,98. Der Alkoholgehalt betrug bei *A* 15,9, bei *B* 16,1 Gewichtsprocent, analog

1) Berthelot, Compt. rend. LXXXVIII p. 625; Chem. Centralbl. 1879 p. 351.

dem des frischen Portweines. An Gasen wurden mittelst der Quecksilberluftpumpe aus 1 Liter des Weines *B* 44,7 Cubikcentim. extrahirt, welche aus 12,4 Cubikcentim. Sauerstoff und 32,3 Cubikcentim. Stickstoff bestanden. (Keine Kohlensäure!) Diese Zahlen entsprechen genau der normalen Sättigung des Weines mit atmosphärischer Luft. Der 45jährige Wein war mit Sauerstoff gesättigt und unterscheidet sich so von dem frischen Burgunderweine, welcher nach Untersuchungen aus dem Jahre 1863 keine Spur von Sauerstoff enthält. Andererseits zeigt letzterer einen Gehalt an Kohlensäure, welche in dem alten Portweine völlig verschwunden war. —

Batandier[1]) hebt eine Schattenseite beim Gebrauch der Glaswolle zum Filtriren hervor. Er fand nämlich bei der Analyse eines Weines Blei und es ergab sich, dass dies aus der Glaswolle, welche man zum Filtriren benutzt hatte, gelöst war. — E. Rotondi[2]) hat durch eine Reihe von Versuchen über die Wirkung des zur Conservirung des Weines an Stelle der schwefligen Säure empfohlenen Calciumsulfites gefunden, dass dasselbe nicht nur wie die schweflige Säure einen Theil des Kaliumbitartrates in Sulfat umwandelt, sondern auch Anlass zur Bildung verschiedener Kalksalze giebt, die im Wein gelöst bleiben und dessen Zusammensetzung naturgemäss ändern müssen. Da nun, wie Berthelot gezeigt, das Aroma des Weines auf die aus dem Alkohol und den vorhandenen Säuren entstehenden Aether zurückzuführen ist, so ergiebt sich daraus die Nothwendigkeit, auf die Form, unter welchen die verschiedenen Elemente des Weines sich finden, Rücksicht zu nehmen, weshalb die schweflige Säure dem Kalksalz zur Conservirung vorzuziehen ist. —

O. Ottavi[3]) bringt einige Mittheilungen über die natürliche Färbung des Rothweins. Um den Weinen eine dunklere Farbe zu geben, werden, wie bekannt, vielfache Substanzen verwendet, deren wol viele mehr oder weniger der Gesundheit schädlich sind, eine Färbung mit einer aus den Traubenbeeren selbst gelösten Substanz dürfte daher ohne mindesten Nachtheil den Vorzug verdienen. Verf. bemerkt mit Recht, es wäre von höchstem Vortheile, wenn man die gefärbte Substanz (Oenocyanin)[4]) aus den Traubenbeeren zu gewinnen suchte. Carpené's Versuche darüber sind noch nicht vollendet. Ueber das Oenocyanin bemerkt der Verf., dass es sich in der fleischigen Schicht unter dem Häutchen der Beeren angeheftet finde, dass diese nur durch Substanzen abgelöst werden können, welche gleichzeitig auch das Oenocyanin auflösen; diese Substanzen finden sich nur im Weine, nämlich im Alkohol und Wasser, in welchen Säuren aufgelöst

1) Batandier, Journ. de pharm. et de chim. (4) XXX p. 55; Chem. Centralbl. 1879 p. 570.
2) E. Rotondi, Monit. scientif. 1878 p. 122; Industrie-Blätter 1879 Nr. 24 p. 21.
3) O. Ottavi, Industrie-Blätter 1879 Nr. 17 p. 149.
4) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 912.

sind. Reiner Alkohol, blosses Wasser, Aether lösen die farbige Substanz nicht auf, wol aber, wie gesagt, der Wein, welcher Alkohol und angesäuertes Wasser enthält, auch blosses angesäuertes Wasser mit Weinsäure löst die in Rede stehende Farbesubstanz auf. Ueberreife oder auf Rohrgeflechte gelegene Trauben enthalten in kleinerer Menge diese Substanz als solche, welche den wahren Reifegrad erlangt haben. Schwefelrauch (schweflige Säure), Holzkohle, Sonnenlicht entfärbt den Wein. Um aus den Trauben das Oenocyanin zu ziehen, sind nach dem Verf. die allerschwärzesten Sorten zu wählen. Mit solchen (ohne Samenkerne und ohne Kämme) wird ein Gefäss bis zu $^1/_3$ Raum angefüllt, Wein darauf gegossen, Weinsäure (2 Grm. pro Liter) zugegeben und dann das Gefäss fest verschlossen und durch 2—3 Monate stehen gelassen; auf solche Art erlangt man eine Farbemasse, welche dem Weine, bei dem ersten Ablassen beigegeben, eine dunkle Farbe giebt und dabei den Preis desselben erhöht. Ottavi hat oben angeführte Methode angewendet in Folge von Versuchen, die Bizzarri ausgeführt hatte. Dieser hatte nämlich in eine wässerige Lösung von Weinsäure (5 Theile Säure in 1000 Theilen destillirten Wassers) 1 Theil Beeren von schwarzen Trauben gegeben; nach wenigen Tagen hatte besagte Lösung eine sehr schöne rothe Farbe angenommen und gleichzeitig auch das Aroma und den Geschmack der hierzu verwendeten Trauben. Hierbei bemerkt Bizarri, dass ein wenn auch wenig alkoholhaltiger, aber leicht säuerlicher Wein eine starke Farbe annehmen könne, denn nicht nur der Alkohol des Weines, sondern auch die Säure kann als Lösungsmittel der Farbesubstanz der Traubenbeeren dienen und letztere Säure noch mehr, denn Beeren im Alkohol allein geben nicht die schöne Farbe, sondern erst wenn Weinsäure (5 : 1000) beigegeben wird. Eine weitere Methode besteht darin, die Beeren ebenfalls sehr schwarzer Trauben mit Sorgfalt zu pressen und in eine Kufe zu geben; nach beendigter stürmischer Gährung werden die Samenkerne, Häute etc. entfernt, die Farbemasse in ein Fass gegeben und dieses hermetisch geschlossen. Nach zwei oder mehr Monaten hat man eine vortreffliche Masse, um lichte Weine zu färben, was beim Ablassen der Weine zu geschehen hat. In Monferrato pflegen die Bauern in einem grossen Kessel Most, Kämme und Häute, Alles miteinander, kochen zu lassen, und hat dieses Gemenge eine gewisse Dichtigkeit erlangt, kommt Alles in ein Fass mit wenigem farbigen Most. Diese Methode giebt zu befürchten, dass der Wein einen Geschmack von Gekochtem annehme; nach Ottavi wäre folgende Methode vorzuziehen: Man nehme Beeren sehr schwarzer Trauben, gebe diese in einen irdenen Topf und diesen in einen Kessel mit siedendem Wasser, nach zwei Tagen fortwährendem Sieden und öfterem Umrühren erhält man eine farbige Masse, welche man in einem hermetisch geschlossenen Gefässe durch lange Zeit aufbewahren kann. Beim Gebrauch wird ein Theil der Masse in Wasser mit Alkohol und Weinsäure oder in Wein aufgelöst und dem zum Dunkelfärben be-

stimmten Wein beigegeben. — Nach Jousset de Bellesme[1]) bedienen sich die Weinfärber in Frankreich einer Grenat genannten Substanz, welche nichts weiter ist, als ein Rückstand aus der Fabrikation des Fuchsins. Zur Verwendung kommt dieselbe als „Blanchard'sche Flüssigkeit", eine Lösung von Grenat in Melasse, wovon 0,5 Liter genügt, um ein ganzes Stückfass Weisswein zu Rothwein zu machen. Physiologische Versuche mit Thieren ergaben, dass der Farbstoff kein direktes Gift ist, weil selbst nach sehr hoher Gabe der Tod nicht sofort eintrat, obwol nach mehrwöchentlichem Gebrauche die Thiere zu Grunde gingen. Hierbei färbten sich alle Organe von Rosa bis zu Schwarz. — Das unter dem Namen „*Poudre Verrier*" aus Frankreich nach Deutschland kommende Weinklärmittel ist nach einer Mittheilung von C. Neubauer[2]) nichts weiter als bei mässiger Wärme eingetrocknetes Thierblut. — Balland[3]) bringt kurze Mittheilungen über den Palmenwein. Derselbe kommt von der Dattelpalme und wird Bäumen entnommen, die mindestens 40 Jahr alt sind. Man macht unterhalb des obersten Wedels in den Stamm einen kreisförmigen Einschnitt und sammelt den Saft durch ein Rohr in einem irdenen Topfe. Ein Baum liefert pro Tag 7—8 Liter, doch vermindert sich die Menge nach Ablauf eines Monats auf 3—4 Liter. Man hört dann mit Sammeln auf, bedeckt den Schnitt sorgfältig mit Erde und begiesst den Baum gut. Er trägt nach zwei Jahren, mitunter schon im nächsten Jahre wieder Datteln. Die Araber trinken den Saft frisch wie er gewonnen wird. Der Verf. erhielt eine Probe, welche am 26. Mai gesammelt war, fünf Tage später zur Untersuchung. Er fand: 83,80 Wasser, 4,38 Alkohol, 0,22 CO_2, 0,54 Aepfelsäure, 1,64 Glycerin, 5,60 Mannit, 0,20 Zucker, 3,30 Gummi, 0,32 Asche. —

Ed. Gressler[4]) liess sich die Bereitung von Schaumwein[5]) patentiren (D. R. P. Nr. 7042). Die Schaumweinbereitung wurde bisher nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt: 1) durch Gährung auf Flaschen, 2) durch Zuführung ausserhalb des Getränkes entwickelter Kohlensäure. Die erstere Bereitungsweise liefert das Getränk in befriedigender Beschaffenheit, ist aber (nach dem Patentinhaber. d. Red.) überaus umständlich und langwierig. Die zweite führt schneller zum Ziele, ist dagegen unsicher in Beziehung auf Klarerlangung des Schaumweins, bedingt eine schwierige, nicht immer nach Bedürfniss gelingende Vorbehandlung und Reinigung des Weines, so dass das angefertigte Getränk schliesslich den gestellten Anforderungen nicht immer nach Wunsch entspricht. Diese Uebelstände der bisherigen

1) Jousset de Bellesme, Rep. de pharm. 1879 p. 162; Pharm. Centralhalle 1879 XX p. 186; Chem. Centralbl. 1879 p. 669.

2) C. Neubauer, Weinbau 1879; Hess. Gewerbeblatt 1879 Nr. 9 p. 72.

3) Balland, Journ. de Pharm. et de Chim. (4) XXX p. 461; Dingl. Journ. 234 p. 495; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2162; Chem. Centralbl. 1879 p. 792.

4) Ed. Gressler, Chem. Zeit. 1879 Nr. 38 p. 548.

5) Jahresbericht 1878 p. 920.

Schaumweinbereitung werden beseitigt durch einen neu und eigenthümlich construirten Schaumweinapparat (welcher in der Patentschrift abgebildet ist. d. Red.). Mittelst desselben wird die Kohlensäure ebenso wie bei der Schaumweinbereitung durch Gährung auf Flaschen absolut rein, in dem Weine selbst aus Stoffen, die in jedem Traubenweine ursprünglich schon vorhanden sind, entwickelt und in statu nascendi dem Getränk beigemischt, sowie durch diese Stoffe selbst die Klärung bewirkt, und es kann auf diese einfache Weise der Schaumwein schnell, sofort klar und dauernd klarhaltbar, reichmoussirend, in jeder beliebigen Feinheit, billiger und vortheilhafter wie bisher, und ohne alle Vorbereitung, allenthalben von Jedermann hergestellt werden. (Es versteht sich von selbst, dass man nach vorstehender Methode wol einen schäumenden Wein nach Art des *Vino spumante d'Asti*, aber nie und nimmermehr ein Produkt herstellen kann, welches mit dem durch Flaschengährung erhaltenen rheinischen und fränkischen „Schaumwein" vergleichbar ist. d. Red.) —

Fr. Dotto-Scribani[1]) beschrieb eine Methode der Ermittelung der Weinsäuremenge in der Weinhefe. —

Anhang. Ueber das Reifen der Früchte ist seit dem Jahre 1848, in welchem E. Fremy[2]) eine umfangreiche Abhandlung über diesen Gegenstand veröffentlichte, wenn man von einigen kleinen Mittheilungen absieht, keine grössere Arbeit erschienen. Es ist daher die von F. Mach[3]) unlängst publicirte grössere Abhandlung mit um so grösserer Genugthuung zu begrüssen, als sie mehrere Punkte, die Fremy unerwähnt gelassen, aufhellt. A) *Reife der Früchte.* 1) Das absolute Gewicht nimmt bei der Reife von Aepfeln und Birnen fortwährend zu, bei den Aepfeln anfangs schneller als bei den Birnen, während bei den Trauben nach Eintritt der Färbung und des Weichwerdens der Beeren ein gewisser Stillstand, mindestens eine langsamere Gewichtszunahme stattfindet. 2) Der Trockensubstanzgehalt ist bei den Aepfeln anfangs am grössten und sinkt dann ununterbrochen, während er bei den Birnen anfangs steigt, ein gewisses Maximum erreicht, was sich durch ein Steinigwerden der Früchte charakterisirt und dann wieder bis zu Ende fällt. Der in Wasser unlösliche Rückstand (zum grössten Theile Rohfaser) steigt und sinkt analog der Trockensubstanz im Ganzen. Gegen Ende der Reife nimmt er nicht blos relativ, sondern auch absolut ab. Der Wassergehalt der Blätter ist anfangs am grössten und sinkt später bedeutend herab. 3) Der Aschengehalt sinkt bei Birnen und Aepfeln fortwährend, der absolute Aschengehalt aber, d. h. der Aschengehalt einer bestimmten Anzahl Früchte nimmt fortwährend, wenn auch gegen Ende, nur langsam zu. Der Aschengehalt der Blätter

---

1) Fr. Dotto-Scribani, Gazzetta chimica italiana 1878 X p. 47; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1015 p. 207.

2) Fremy (1848), Annal. de chim. et de phys. XXIV p. 6; Journ. f. prakt. Chemie XLV p. 385.

3) F. Mach, Annal. der Oenologie 1879 p. 46; Dingl. Journ. 233 p. 167.

von Apfel- und Birnbäumen ist grösser als jener der Früchte und nimmt während der Reife im Gegensatz zu den Früchten zu. 4) Der Säuregehalt der Früchte. Bringt man den Gerbsäuregehalt der Früchte von der Gesammtsäure, Aepfelsäure oder Weinsäure entsprechend in Abzug, so findet man sowol bei Birnen, Aepfeln, als Trauben, dass, während der anfänglich hohe Gerbsäuregehalt stetig abnimmt und zum Schlusse vollkommen verschwindet, die übrige Säure wenigstens bis zu einer gewissen Periode *steigt*, um dann gegen die Reife zu mehr oder weniger zurückzugehen. Bei Aepfeln und Birnen ist dieses Zurückgehen aber ein blos relatives, während bei den Trauben sogar ein absolutes Verschwinden von freier Säure beobachtet wurde. Dieses verschiedene Verhalten der Trauben könnte vielleicht darin seinen Grund haben, dass bei dem durch Neubauer festgestellten absoluten Zunehmen des Kalis im Traubensafte grössere Mengen Weinsäure als Weinstein unlöslich werden und dann bei der blossen Mostuntersuchung nicht in Betracht kommen. Ganz ausserordentlich gross ist der anfängliche Gerbsäuregehalt bei Birnen, bedeutend geringer bei Aepfeln. Derselbe Unterschied zeigt sich zwischen den Blättern der Apfel- und Birnbäume. Auch die übrigen Früchte zeigen durchaus ein anfängliches Steigen und gegen die Reife hin relative Abnahme an Gesammtsäure. 5) Der Gesammtzuckergehalt steigt bei allen Früchten constant während der ganzen Reifezeit. Bei den Trauben beginnt eine rasche Zunahme des Zuckergehaltes erst mit eintretender Färbung, von welchem Augenblicke an die Beeren in eine ganz andere Entwicklungsperiode zu treten scheinen. Vorher enthalten die Beeren nicht mehr, ja selbst weniger Zucker als die Blätter. Sehr ähnlich zeigte sich hinsichtlich des Zuckers die Entwicklung der Maulbeere. Auch bei Aepfeln und Birnen ist zu Beginn ihrer Entwickelung der Zuckergehalt geringer als in den Blättern, in welch letzteren der Zucker gegen die Reife der Früchte zu fast vollkommen verschwindet. Gehalt der Früchte an Dextrose und Levulose. Während sich der Traubensaft bis zu eintretender Färbung rechts drehend zeigte und bis zur vollen Reife der Gehalt an Dextrose in demselben stets grösser war als jener an Levulose, konnte Verf. hingegen bei Aepfeln und Birnen, sowie den anderen untersuchten Früchten ein derartiges Ueberwiegen der Dextrose nie beobachten. Bei Aepfeln und Birnen fand Rechtsdrehung nur bei der ersten Untersuchung statt, welcher die kaum verblühten Fruchtknoten unterworfen wurden. Zur Zeit der Baumreife findet sich sowol bei den Aepfeln, besonders aber bei den Birnen ein bedeutendes Vorherrschen der Levulose. Das Vorwiegen der Levulose ist aber durchaus nicht durch ein entsprechendes Verschwinden der Dextrose bedingt, deren Gehalt ebenfalls bis zur Reife absolut zunimmt. Gleich den Früchten unterscheiden sich auch die Blätter der Reben von jenen der Apfel- und Birnbäume dadurch, dass der Zucker der ersteren lange Zeit eine Rechtsdrehung des wässerigen Auszuges derselben bedingt, während der Zucker der Birn- und Apfelbaumblätter sich stets links-

drehend zeigte. Im Allgemeinen ist der Zuckergehalt der Blätter grösser als jener der Frucht- und besonders der Blattstiele. Bei den Maulbeeren, Erdbeeren und Kirschen finden wir während der ganzen Entwicklung ziemlich gleiche Mengen von rechts- und linksdrehendem Zucker vor; bei den Johannisbeeren scheint letzterer zu überwiegen. 6) Findet man nun auch im Allgemeinen, dass gegen die Reife der Früchte mehrere Bestandtheile, wie Säure und Asche u. s. w. sich relativ vermindern, so findet doch bei keinem derselben, mit Ausnahme des in Wasser unlöslichen Rückstandes (Rohfaser, Pectin u. s. w.), ein absolutes Verschwinden statt; man muss daher annehmen, dass, so lange die Entwicklung der Früchte im Zusammenhang mit der Mutterpflanze überhaupt fortdauert, die Vermehrung der einzelnen Bestandtheile derselben nur durch beständigen Hinzutritt neuer Substanzen aus den vegetativen Organen der Pflanzen erklärt werden kann. (Während bei 100 Aepfeln der in Wasser unlösliche Rückstand vom 22. Juli bis 9. October blos um 55 Grm. abnahm, stieg inzwischen der Zuckergehalt um 714 Grm.) B) *Veränderungen der Früchte beim Liegen.* 1) Bei der Nachreife der Früchte (Traube, Kernfrüchte, Erdbeeren, Johannisbeeren) findet nie eine absolute Zunahme oder Neubildung irgend eines Bestandtheiles, vor Allem auch nicht des Zuckers statt. Mit der Trennung der Frucht von der Mutterpflanze beginnt vielmehr deren mehr oder weniger rasche Zerstörung, in Folge welcher sämmtliche organische Bestandtheile derselben sich nach und nach absolut vermindern. 2) Da die Zerstörung der einzelnen Bestandtheile der Früchte in sehr ungleicher Weise stattfindet, so ist es natürlich, dass der Gehalt an einzelnen derselben beim Liegen der Früchte relativ zunehmen kann. 3) Im Allgemeinen ist die absolute Abnahme des Zuckers in den Früchten viel geringer als jene der Säuren und des in Wasser unlöslichen Rückstandes. Besonders auffallend zeigt sich dies bei den Kernfrüchten, welche in Folge dessen beim Nachreifen an Zucker zuzunehmen scheinen, während die Gehalte an Säure und in Wasser unlöslichem Rückstand (zumeist Rohfaser und Pectin) hingegen nicht nur absolut, sondern auch relativ wesentlich abnehmen. Bei der Nachreife der Trauben ist der Wasserverlust ein bedeutend grösserer als bei den Kernfrüchten, wo Wasser und Trockensubstanz ziemlich gleichmässig zurückgehen; es ist daher erklärlich, wenn bei den stark einschrumpfenden Trauben auch die Säure und der unlösliche Rückstand relativ zunehmen. Zum Theil mag dieses geringere Zurückgehen der Säure in den reifen Trauben im Verhältnisse zu den Kernfrüchten, wol auch durch die verschiedene Art der Säure dieser Früchte bedingt sein. 4) Bei der Nachreife der Früchte findet sich stets ein Vortreten des Linkszuckers gegenüber der Dextrose. Es ist dies aber nicht durch eine leichtere Zerstörbarkeit der Dextrose gegenüber der Levulose bedingt, sondern es scheint, dass eine direkte Umwandlung einer Zuckerart in die andere stattfindet. 5) Je unentwickelter, je unreifer die Früchte (besonders Trauben) von der Mutterpflanze entnommen

wurden, desto grösser zeigten sich die Verluste, welche dieselben bei der Nachreife erlitten. 6) Das Reifen und Süsswerden der Früchte beim Liegen ist demnach nicht etwa durch Neubildung von Zucker bedingt, es begründet sich vielmehr durch die unverhältnissmässig grosse Abnahme der Säure und der in Wasser nicht löslichen Substanzen, wie durch die Umwandlung des weniger süssen Rechtszuckers in die süssere Levulose. —

Das *Boston Journal of Chemistry* [1]) veröffentlichte das Resultat der Analyse einer Orange (aus Florida).

		in Procenten
Die Schale wog . .	57,5 Grm.	23,33
die Kerne wogen . .	7,0 „	2,84
das Mark wog . . .	182,0 „	73,83

Die *Schale* enthielt in 100 Th.

Wasser und ätherisches Oel	78,00
Organ. Substanz	21,36
Asche	0,64

Die *Kerne* enthielten in 100 Th.

Wasser	50,00
Organ. Substanz	48,64
Asche	1,36

Das *Mark* enthielt in 100 Th.

Wasser	90,99
Organ. Substanz	8,68
Asche	0,33

In der organischen Substanz waren enthalten

Traubenzucker	4,3	auf 100 Th. Mark berechnet
Rohrzucker	4,2	
freie Säure	1,0	

Die freie Säure bestand aus Aepfelsäure und Citronensäure (ungefähr zu gleichen Theilen).

Literatur.

1) H. W. Dahlen, Die Weinbereitung. Braunschweig 1879. F. Vieweg u. Sohn.

Von diesem vorzüglichen Werke, einen Band von Otto-Birnbaum's Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe bildend, liegen 2 Lieferungen vor. Nach Beendigung des Buches beabsichtigen wir nochmals auf dasselbe zurückzukommen.

2) Der Weinbau. Organ des Deutschen Weinbauvereines. Herausgegeben von A. Blankenhorn. Redigirt von H. W. Dahlen in Carlsruhe. V. Jahrgang. 1879. Verlag und Expedition: Heinrich Killinger in München u. Leipzig.

3) Zeitschrift für Weinbau und Kellerwirthschaft, herausgegeben von Freiherrn von Babo (in Klosterneuburg). 1879. Elfter Jahrgang. Wien 1879. Faesy u. Frick.

1) The Analyst 1878 August Nr. 41 p. 149.

4) Annalen der Oenologie. XVI. Jahrgang. Heidelberg 1879.

5) L. F. Dubief, Guide pratique de la fabrication des vins. 1878. E. Lacroix.

C. *Bierbereitung.*

W. Hadelich [1]) untersuchte zwei Sorten böhmischen Hopfens auf Schwefelung. Die Prüfung mittelst nascirenden Wasserstoffs (unter Anwendung von Zink sowie Natriumamalgam) ergab eine so minimale bräunliche Färbung des Bleipapiers, dass daraus ein bestimmtes Urtheil nicht gewonnen wurde. Es wurden unter ganz gleichen Verhältnissen wässerige klare Auszüge hergestellt.

Auszug von Nr. 1 mit Chlorbarium kaum Opalisiren,
„ „ „ 2 „ „ deutliche Trübung.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurden Proben mit Salpetersäure befeuchtet und erwärmt, mit Natriumcarbonat übersättigt, eingetrocknet und mit der hieraus erhaltenen Schmelze zur Abscheidung der Kieselsäure und des Bariumsulfats vorschriftsmässig verfahren. So erhielt Verf. von

Nr. 1	0,385	Proc. Schwefelsäure
„ 2	0,616	„ „

Da nun nach E. Wolff Hopfenzapfen ca. 0,24 Proc. Schwefelsäure enthalten, von M. Siewert [2]) in 6 Proben Hopfen folgende Mengen SO_3 gefunden sind:

1) Späthopfen, auf Torf gewachsen,	aus der Altmark	0,376	Proc. Schwefelsäure
2) „ aus Holzhausen,	„ „ „	0,328	„ „
3) „ „ „	„ „ „	0,285	„ „
4) „	„ „ „	0,310	„ „
5) Später Grünhopfen	„ „ „	0,367	„ „
6) Bayerischer Grünhopfen		0,277	„ „

so wurde obiger Nr. 2 mit 0,616 Schwefelsäure als ein seit längerer Zeit geschwefelter, Nr. 1 nicht als geschwefelter Hopfen erachtet. —

Naumann und Pohl [3]) (in Plauen) liessen sich ein Verfahren, Hopfen zu conserviren, patentiren (D. R. P. Nr. 7765). Der Hopfen wird mit Alkohol besprengt, gemischt und dann mittelst einer Presse in geeignete Gefässe irgend welcher Art gepresst, die später verschlossen werden. Der Hopfen durchzieht sich im gepressten Zustande vollkommen und gleichmässig mit Alkohol und wird wie frischer Hopfen versotten. Beim Zusetzen desselben in die Würzpfanne verdampft der Alkoholgehalt sofort ohne Nachtheil für das zu erzeugende Bier. —

W. Schultze [4]) führte eine Untersuchung aus über den Wassergehalt der Gerste in den einzelnen Stadien der Malzbereitung nach Erhebungen im Grossen. Ueber den Wassergehalt der Gerste in den

1) W. Hadelich, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 10 p. 330.
2) Jahresbericht 1870 p. 459.
3) Naumann und Pohl, Chem. Zeit. 1879 Nr. 51 p. 768.
4) W. Schultze, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 4 p. 81.

einzelnen auf einander folgenden Stadien ihrer Umwandlung in keimfreies Darrmalz, das will sagen, über den Wassergehalt der Gerste im lufttrockenen, im geweichten, im gemälzten und im gedarrten Zustande liegen nur *zwei* Mittheilungen vor: die eine von W. Stein[1]), die andere von Karl John[2]). W. Stein fand den Wassergehalt

a) der Gerste		
4 Proben	zu 13,2 bis 14,8	Proc.
b) des Grünmalzes, von der Tenne genommen und ohne äusserlich anhängendes Wasser		
2 Proben	„ 45,4 und 50,8	„
c) des Luftmalzes		
5 Proben	„ 11,7 bis 14,3	„
d) des Darrmalzes		
3 Proben	„ 6,5 „ 7,3	„

John's Bestimmungen ergaben den Wassergehalt

		I.	II.	
a) der Gerste	zu	11,73	12,59	„
b) der geweichten Gerste	„	44,2	42,7	„
c) des Grünmalzes	„	44,9	42,6	„
d) des Luftmalzes	„	12,0	11,2	„
e) des Darrmalzes, bei 70° C. gedarrt	„	—	5,2	„
„ „ bei 115—120° gedarrt	„	—	1,4	„

Stein's Angaben sind aber insofern ungenügend, a) als sie den Wassergehalt der Gerste im geweichten Zustande gar nicht enthalten und b) als das Schwelken und das Darren des Grünmalzes nicht auf dem Schwelkboden und auf der Darre einer Brauerei, sondern im Laboratorium geschah. Malz, das, wie das Stein'sche, mit 6,5 bis 7,3 Proc. Wasser von der Darre genommen wird, muss unbedingt als schlecht ausgedarrtes Malz bezeichnet werden. Was John's Erhebungen betrifft, so wurden sie nicht an im Grossen, sondern an im Laboratorium zu anderen Untersuchungszwecken gemälzter Gerste gemacht. Desswegen nimmt man Anstand, von Stein's und John's Mittheilungen Gebrauch zu machen, wenn man sich eine einigermaassen zutreffende Vorstellung über die Veränderungen des Wassergehaltes der Gerste auf ihrem Wege vom Gerstenboden durch Quellstock, Tenne und Darre bis zum Malzboden einer Brauerei bilden will. Es ist demnach Thatsache, dass die Brauliteratur noch keinerlei Angaben über den Wassergehalt einer und derselben Gerste im lufttrocknen, im geweichten, im gekeimten und im gedarrten Zustande *nach Erhebungen im Grossen* enthält. Verf. hat sich nun bemüht, durch seine werthvollen Untersuchungen die Lücke auszufüllen. Er hat in einer Mälzerei, die mit 5394 Quadratmeter und 4 modernen Doppeldarren theils Völkner'scher, theils Noback'scher Construktion monatlich 8—8800 Hektoliter Gerste verarbeitet, sechs Beobachtungsreihen ausgeführt, jede an einer anderen Gerste. Die Gersten waren sämmtlich etwas speckig. Von jeder Gerste weichte man auf einmal 140 Hektoliter ein. Sofort bestimmte Verf. den

1) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 389; 1862 p. 474.
2) Jahresbericht 1869 p. 446.

Wassergehalt der Gerste. Nachdem die Gerste 66 Stunden im Weichwasser von 6—7,5° C. gelegen hatte, schaffte man sie auf die Tenne; hier wurde sie zum Zwecke der Nachweiche zu einem schmalen, länglich-viereckigen, ca. 15 Centim. hohen Beete zusammengesetzt. 24 Stdn. später war die Nachweiche vollendet: an den Gerstenkörnern hing äusserlich kein Wasser mehr und, der Länge nach aufgebrochen, zeigten sie statt der vor 24 Stunden faserigen und weissen nunmehr glatte und wie schwach geöltes Papier aussehende Bruchflächen. Zu dieser Zeit nun bestimmte der Verf. den Wassergehalt der geweichten Gerste, des Quellmalzes. Als die Körner zu spitzen begannen, breitete man den Gerstenhaufen nach und nach über das ganze Tennenpflaster = 316 Quadratmeter aus; die Beethöhe betrug am Ende der Mälzung ca. 8 bis 9 Centimeter. Gewidert wurde nun das Beet so oft, dass nie fühlbare Erwärmung im Innern desselben eintrat (die Gerste wurde also, wie die Brauer sagen, kalt gemälzt). Die Temperatur der Tennenluft schwankte während der ganzen Mälzung der Gerste zwischen 10 und 12,5° C. Die Tennenluft wurde durch continuirlich und sanft wirkende Ventilation stets frisch und rein erhalten, d. h. also, die gasförmigen Produkte der Mälzung wurden unausgesetzt aus der Tenne abgeführt. Nach Verlauf von $8^1/_2$—9 Tagen war die erforderliche Zerreiblichkeit der Mehlkörner erzielt: das Grünmalz war also fertig zum Darren. Jetzt ermittelte der Verf. den Wassergehalt des Grünmalzes. In grossen Mälzereien ist es nicht üblich, das Grünmalz vor dem Darren zu schwelken; das Grünmalz wandert vielmehr von der Tenne direkt auf die obere Horde der Doppeldarre. Dies geschah denn auch mit dem Grünmalze bei Verf.'s Beobachtungen; von demselben wurde gleichzeitig auf drei der Doppeldarren aufgetragen. In den Beobachtungen I, II, III, V und VI wurde der Quadratmeter obere Horde mit 1,2, in der Beobachtung IV dagegen mit 1,4 Hektoliter Grünmalz belegt. Erst verweilte das Grünmalz 8 Stunden auf der oberen, dann weitere 8 Stunden auf der unteren Horde. Auf der oberen Horde wurde stündlich ein-, auf der unteren Horde dagegen stündlich zweimal gewendet. Welche Temperaturen nach und nach während des Darrens gleichzeitig in dem Raume über der oberen und in dem Raume über der unteren Horde einer Darre herrschten, zeigt folgende Tabelle. Es betrug die Lufttemperatur

	im oberen Hordenraume	im unteren Hordenraume	
beim Beginne des Darrens . .	24° R.	56° R.	Temperatur der äusseren Atmosphäre während aller Darrungen = −5° + 2° R.
nach 1 Stunde	25 „	56 „	
„ 2 Stunden	26 „	56 „	
„ 3 „	27 „	60 „	
„ 4 „	33 „	68 „	
„ 5 „	38 „	70 „	
„ 6 „	43 „	72 „	
„ 7 „	52 „	73 „	
„ 8 „	52 „	73 „	

Nicht allein nach dem Abdarren auf der unteren, sondern auch nach 8stündigem Vortrocknen des Malzes auf der oberen Horde wurde der Wassergehalt desselben bestimmt: im erstgenannten Falle kam das Malz sowol unentkeimt, als auch entkeimt, im zweiten Falle aber nur unentkeimt zur Wägung. Die Wasserbestimmungen geschahen auf folgende Weise: Gerste und Darrmalz wurden im geschrotenen, Quellmalz und Grünmalz aber im zerstückelten Zustande zur Trocknung gebracht; die Zerstückelung der Körner geschah durch eine feine Stickscheere: erst einen Schnitt der Länge und dann vier Schnitte der Quere nach. Diese Zerkleinerung der Substanzen beschleunigt ihr Austrocknen und verhindert das Bräunen der Mehlkörner. Von Gerste und Darrmalz nahm Verf. ca. 5, von Quellmalz und Grünmalz ca. 7,5 Grm. Substanz. Im Uebrigen: flache Uhrgläser mit Klemme, Luftbad, 100 bis 105° C. Trocknungstemperatur und Erkalten im Exsiccator. Haarscharfe Constanz der Gewichte war bei den keimhaltigen Substanzen nie und bei den Gersten und den entkeimten Darrmälzen nicht immer zu erzielen. Die Ergebnisse der 36 Wasserbestimmungen giebt folgende Tabelle.

Es betrug der procentische Wassergehalt	in Mälzung Nr.						Im Mittel
	I	II	III	IV	V	VI	
a) der Gerste	14,8	15,6	13,6	14,7	15,4	15,5	14,9
b) des Quellmalzes	39,3	39,5	40,8	40,5	40,5	41,5	40,3
c) des Grünmalzes	39,1	39,7	40,3	40,6	39,2	40,5	39,9
d) des keimhaltigen Malzes nach 8stündigem Trocknen auf der oberen Horde einer Doppeldarre	4,3	3,7	7,7	12,1	5,6	5,5	6,5
e) des nach weiteren 8 Stunden auf der unteren Horde fertig gedarrten Malzes							
α) mit den Keimen	1,7	2,3	1,5	1,6	1,5	1,4	1,7
β) ohne Keime	1,5	1,9	1,2	1,6	1,6	1,5	1,6

An die Mittelzahlen knüpft Verf. eine Reihe erläuternde Bemerkungen: a) 100 Th. Gerste enthalten nach der vorstehenden Tabelle rund 85 Th. Trockensubstanz. Von der letzteren gehen bekanntlich durch die Weiche ca. 1,5 Proc. in Form von Weichwasserextrakt und Schwemmling, folglich 1,3 Th. im vorliegenden Falle, verloren. Also hinterbleiben 85—1,3 = 83,7 Th. Quellmalztrockensubstanz. Da nun im äusserlich trocken gewordenen Quellmalze 60 Trockensubstanz und 40 Wasser enthalten sind, so sind mit 83,7 Quellmalztrockensubstanz

$$\frac{40 \cdot 83,7}{60} = 0,666 \cdot 83,7 = 55,8 \text{ Wasser}$$

vereinigt. Aus 100 lufttrockener Gerste entstanden daher im vorliegenden Falle

$$83,7 + 55,8 = 139,5 \text{ Quellmalz}$$

im Zustande der vollendeten Nachweiche. Diese Ausbeute an Quellmalz aus der Gerste weicht ganz bedeutend ab von der landesüblichen Annahme, dass 100 Gerste 150 Quellmalz liefern. Es erklärt sich dies durch den mässigen Weichgrad = 40 Proc., welcher den Gersten ertheilt wurde. Hätte man nämlich die Gerste so lange weichen wollen, bis aus 100 Gerste 150 Quellmalz entstanden wären, so hätten sie den viel höheren mittleren Weichgrad

$$= \frac{(150 - 83,7) . 100}{150} = 44,2 \text{ Proc.}$$

erhalten. Dieser höhere Weichgrad aber würde natürlich ein langes Gewächs und mithin eine Vergeudung werthvoller Gerstentrockensubstanz zur Folge gehabt haben. Der Satz, speckige Gerste sei stark zu weichen, damit durch das dann resultirende lange Gewächs der Ueberschuss an Proteïn aus dem Mehlkörper in die Keime transportirt werde, ist, abgesehen davon, dass nach G. Holzner die Speckigkeit gar nicht durch übermässig hohen Proteïngehalt, sondern durch das Vorwalten der kleinen Stärkekörner im Mehlkörper der Gerste verursacht wird, ein total unhaltbarer. b) Obige Wassergehalts - Tabelle giebt an, dass Quellmalz und Grünmalz nahezu gleiche Feuchtigkeitsgehalte besassen. Diese Thatsache befremdet auf den ersten Blick, weil aus einem dünn ausgebreiteten, keimenden Malzbeete, das $8^1/_2$ bis 9 Tage in einer gut ventilirten Tenne liegt und täglich mehrere Male luftig gewidert wird, viel Wasser verdunstet. Bei näherem Eingehen auf die Thatsache verliert sich das Auffallende völlig. Nachdem die Nachweiche vollendet ist, besteht das Quellmalz aus 60 Trockensubstanz und 40 Wasser, oder: auf 100 Quellmalztrockensubstanz kommen $66^2/_3$ Wasser. Nun werden bekanntlich während der Mälzung auf der Tenne ca. 10 Proc. der Trockensubstanz in Gase übergeführt. Es bleiben also am Ende der Mälzung

100 — 10 = 90 Grünmalztrockensubstanz

übrig. Da ferner das Grünmalz aus 60 Trockensubstanz und 40 Wasser zusammengesetzt ist, so enthalten diese 90 übriggebliebenen Grünmalztrockensubstanz 60 Wasser. Von den $66^2/_3$ Wasser, welche beim Beginne der Mälzung vorhanden waren, sind demnach 60 übrig geblieben und also $6^2/_3$ verdunstet, oder mit andern Worten: auf 100 Quellmalztrockensubstanz sind während der $8^1/_2$—9tägigen Mälzung $6^2/_3$ Wasser verdunstet. Faktisch muss jedoch mehr Wasser verdunstet sein. Denn das, was gasificirt wurde, ist wesentlich Stärke, und diese bildet bei der vollständigen Oxydation ausser Kohlensäure ganz erhebliche Wassermengen. Man hat es mithin bei der Berechnung des aus dem Malzbeete verdunsteten Wassers nicht allein mit der im Quellmalz enthaltenen Wassermenge zu thun, sondern man muss auch das während der Mälzung durch die Oxydation der Stärke im Mehlkörper neu gebildete Wassergewicht mit in Rechnung ziehen. Wenn Stärke vollständig oxydirt wird, so giebt 1 Th. Stärke 0,555 Th. Wasser. Angenommen, der Verlust durch Vergasung betrage 10 Proc. der Quellmalztrocken-

substanz und nur Stärke werde gasificirt, so verbrennen 10 Stärke und diese bilden 10.0,555 = 5,55 Wasser. Dann stellt sich die Rechnung folgendermaassen:

Vor der Mälzung sind vorhanden	66,66 Wasser
Während der Mälzung wurden aus 10 Stärke neu gebildet . .	5,55 „
zusammen	72,21 Wasser
Am Ende der Mälzung wurden pro übriggebliebene 90 Grünmalztrockensubstanz vorgefunden nur noch	60,00 „
folglich sind verdampft insgesammt	12,21 Wasser

das ist beinahe das Doppelte des früher berechneten Verdunstungsverlustes.

Wäre nun aus der Stärke kein Wasser gebildet worden, so wären auch keine 10 Proc. Quellmalztrockensubstanz verloren gegangen, und dann müssten sich am Ende der Mälzung offenbar die ursprünglich vorhandenen 100 Quellmalztrockensubstanz mit 66,66—12,21 = 54,45 Wasser zu 100 + 54,45 = 154,45 Grünmalz vereinigt vorfinden. Der Wassergehalt eines solchen Grünmalzes würde dann nicht, wie ihn die Trocknung im Luftbade ergab, 40 Proc., sondern nur

$$\frac{54,45 \cdot 100}{154,45} = 35,3 \text{ Proc.}$$

betragen. Diese Procentzahl ist jedoch nicht absolut genau, sie giebt den Wassergehalt etwas zu niedrig an; denn wenn die Verbrennung der Stärke entfällt, so entfällt damit auch der die Wasserverdampfung aus dem Malzbeete begünstigende Einfluss derjenigen Wärme, welche bei der Stärkeverbrennung frei wird. Der wahre Wassergehalt des Grünmalzes unter der hier angenommenen Voraussetzung liegt also zwischen 40 und 35,3 Proc. Dass Quellmalz und Grünmalz nahezu gleiche Wassergehalte besitzen, hat mithin darin seinen Grund, dass einerseits ca. 10 Proc. der Quellmalztrockensubstanz oxydirt werden, und dass anderseits durch diese Oxydation in den Grünmalzkörnern neues Wasser gebildet wird, welches dann einen Theil des aus dem Grünmalz verdunstenden Wassers ersetzt.

c) Wie oben bereits gesagt, wurden zu jeder Beobachtungsreihe 140 Hektoliter Gerste eingeweicht. Da 1 Hektoliter Gerste durchschnittlich 66 Kilogrm. wog, so beträgt die eingeweichte Gerstenmenge 140.66 = 9240 Kilogramm. Nach (a) lieferten 100 Kilogrm. Gerste ca. 83,7 Kilogrm. Quellmalztrockensubstanz. Und nach (b) verdampften während der Mälzung pro 100 Quellmalztrockensubstanz ca. 12,21 Wasser. Es beläuft sich daher die ganze aus einem Malzbeete nach Verf.'s Beobachtungen in die Tennenluft verdunstete Wassermenge auf etwa

$$\frac{12,21 \cdot 83,7 \cdot 9240}{100 \cdot 100} = 12,21 \cdot 83,7 \cdot 0,924 = 944 \text{ Kgrm.} = 9,44 \text{ Hektol.}$$

Aus dieser Berechnung ergiebt sich, wie nothwendig eine gehörige Ventilation der Malztennen schon wegen der Abfuhr des Wasserdampfes ist. Fernere Gründe für die Tennenventilation sind: 1) Reine, frische

Luft ist zur Mälzung der Mehlkörper positiv nöthig. 2) Die durch die Gasifikation frei werdende Wärme und gebildete Kohlensäure sind abzuführen. 3) Stagnirende Luft ist ein Umstand, welcher die Schimmelung der verletzten Grünmalzkörner begünstigt.

d) 100 zum Darren fertiges Grünmalz enthalten laut Wassergehalts-Tabelle 60 Trockensubstanz und 40 Wasser, oder: 100 Grünmalztrockensubstanz enthalten beim Beginn des Trocknens in der Darre $66^2/_3$ Wasser. Nach 8stündigem Trocknen auf der oberen Horde der Doppeldarre bestand das unentkeimte Malz aus 93,5 Trockensubstanz und 6,5 Wasser, oder: 100 Malztrockensubstanz enthalten jetzt nur noch 7 Wasser. Es verdampften also auf der oberen Horde aus dem Grünmalze $66^2/_3 - 7 = 59^2/_3$ Wasser, das sind 89,5 Proc. der in dem Grünmalze vor 8 Stunden auf die obere Horde gebrachten Wassermenge. Nach weiteren 8 Stunden, nach dem Abdarren auf der unteren Horde besteht das unentkeimte Darrmalz aus 98,3 Trockensubstanz und 1,7 Wasser, oder: 100 Trockensubstanz sind jetzt nur noch, wenn man die zweite Decimale hier unberücksichtigt lässt, mit 1,7 Wasser gepaart. Folglich sind auf der unteren Horde nur noch $7 - 1,7 = 5,3$ Wasser oder rund 8 Proc. der vor 16 Stunden mit dem Grünmalze auf die obere Horde gebrachten Wassermenge verdampft. Hierdurch zeigt sich der Nutzen der oberen Horde in der modernen Doppeldarre auf das Deutlichste. Nach dem Vortrocknen des Malzes auf der oberen Horde bleibt nunmehr auf der unteren fast nichts weiter zu thun übrig, als das Malz zu *darren*, d. h. in den Mehlkörpern der Malzkörner diejenigen fast noch gänzlich unbekannten chemischen Veränderungen hervorzubringen, von welchen die Eleganz der Gährungen, die Constanz, die De- und die Regeneration des Zeuges, der Charakter des Bieres (ob bayerisch, wienerisch oder böhmisch) und noch viele andere angenehme und unangenehme Erscheinungen bei der Bierfabrikation abhängig sind. Die in der Tabelle verzeichneten Wassergehalte der auf der oberen Horde getrockneten Mälze differiren ziemlich stark. Am hervorragendsten ist der Wassergehalt = 12,1 Procent. Dieser hohe Wassergehalt ist dadurch erklärlich, dass man die obere Horde anstatt mit 1,2, wie in den übrigen Beobachtungen, mit 1,4 Hektoliter pro Quadratmeter, also um $^1/_6$ stärker belud: stärkere Ladungen schwächen den Luftzug in der Darre. Die grösseren Differenzen der übrigen Wasserprocente dürften, da die Behandlung der Darre stets die gleiche war, in der oft rasch wechselnden Beschaffenheit der äusseren Atmosphäre ihre Ursache haben. Von grossem Einfluss auf das Abtrocknen des oberhordigen Malzes ist namentlich die Bewegung der Atmosphäre: herrscht starker Wind, so wirkt die über die äussere Oeffnung des Darrendunstschlauches wehende Luft als Aspirator und das Abtrocknen des oberhordigen Malzes geht schnell von statten. Bei sogenannter Windstille fällt dieser die Trocknung in der Darre begünstigende Umstand weg, und dann verlässt das Malz, bei unveränderlicher Darrzeit, mit einem höheren Wassergehalte die obere Horde.

e) Nach den Untersuchungen des Verf.'s stellt sich nun die Bilanzirung des Wassers beim Mälzen und Darren wie folgt:

Herkunft des Wassers.

1) 100 Kilogrm. Quellmalztrockensubstanz bringen aus Weiche und Nachweiche mit	66,66 Kilogrm. Wasser
2) Hierzu kommt das durch die Oxydation von 10 Kilogrm. Quellmalztrockensubstanz oder Stärke neu gebildete mit	5,55 " "
zusammen	72,21 Kilogrm. = 100 Proc.

Verbleib des Wassers.

1) Die 100 Kilogrm. Quellmalztrockensubstanz lassen beim Mälzen auf der Tenne verdampfen	12,21 Kilogr.	= 16,9 Proc.	Gesammtes verdampftes Wasser = 70,61 Kilogrm. = 97,8 Proc.
2) Die übrig bleibenden 90 Kilogramm Grünmalztrockensubstanz verlieren			
a) auf der oberen Horde der Darre	53,74 "	= 74,4 "	
b) auf der unteren Horde der Darre	4,66 "	= 6,5 "	
und behalten als fertiges unentkeimtes Darrmalz zurück	1,60 "	= 2,2 "	
zusammen	72,21 Kilogr.	= 100 Proc.	

L. Aubry [1]) referirt über einen von D. Gruber in Königshofen bei Strassburg (Elsass) construirten Keimapparat. —

A. Hilger [2]) untersuchte Malztreber der Bierfabrikation [3]), unter Berücksichtigung der bisher übergangenen löslichen Kohlenhydrate. Um eine Zahl für letztere Verbindungen zu erhalten, wurde das Material mit verdünnter Schwefelsäure 24 Stunden bei 100° C. eingeschlossen und in der filtrirten Flüssigkeit der Zucker mit Fehling'scher Lösung titrirt.

	Asche	Fett	Proteïn	Zucker
I. Dunkle Malztreber (von Darrmalz)	2,07	4,57	5,75	4,95
II. Helle Malztreber	1,91	5,64	6,02	6,30

1) L. Aubry, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 12 p. 358.
2) Alb. Hilger, Landwirth. Versuchs-Stat. 1879 XXIII p. 455; Chem. Centralbl. 1879 p. 439.
3) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 210; 1856 p. 231, 232; 1860 p. 389; 1861 p. 453.

A. Steinecker[1]) (in Freising) liess sich eine **Etagendarre mit stellbarem Heissluft- und Dunstabzug** patentiren (D. R. P.). Der Darrapparat ist zum Zweck der Ermöglichung einer leicht regulirbaren Ventilation so zwischen die Mauern des Darrhauses eingebaut, dass dieselben noch 50 bis 70 Centim. vom Darrapparat entfernt sind. Es bleibt somit der Darrapparat von allen vier Seiten zugänglich und kann derselbe aus einer beliebigen Anzahl (6 bis 20) Etagen (Horden) bestehen. Diese Horden werden wieder aus einer beliebigen Anzahl von schmalen ∽-förmig gebogenen, 120 bis 140 Millim. breiten Blechstreifen gebildet, welche um zwei an den Enden angenietete Zapfen drehbar sind. Je einer dieser Zapfen endet in einem Kurbelzapfen, und alle diese Kurbeln einer Horde sind wiederum durch eine Flacheisenschiene so verbunden, dass sie alle gleichzeitig gewendet werden. Die Blechstreifen erhalten hier wiederum die ∽-Form, um die Tragfähigkeit derselben zu erhöhen. Auf die Blechstreifen aufgenietete Würfel bewirken, dass zwischen denselben Spalten offen bleiben. Ausserdem werden diese Blechstreifen aus schlitzförmig gelochten Blechen oder aus Drahtgeweben hergestellt. Das Gerüst, welches diese beweglichen, wellenförmigen Horden trägt, ist an der Kurbelseite und der derselben entgegengesetzten Seite ganz geschlossen, während an den beiden anderen Seiten des Apparates möglichst grosse Schlitze zwischen den Horden offen bleiben, welche wiederum durch drehbare Klappen mehr oder weniger verengt oder ganz geschlossen werden können. Durch diese Klappen kann der Luftzug von der Kurbelseite aus genügend regulirt werden, und sind in der diese Seite abschliessenden Blechwand entsprechende Schieber oder Deckel angebracht, um die Temperatur und Feuchtigkeit zwischen den Horden untersuchen zu können. Blechthüren schliessen die Räume vertikal ab. Die horizontalen Bleche scheiden die Räume horizontal über einander liegend ab. Die horizontalen Bleche sind wiederum alle um Scharniere drehbar. Wenn die Blechklappen offen sind, so kann die heisse Luft zwischen den Horden horizontal in Richtung der Pfeile durchziehen. Dadurch ist es möglich, dass man grössere Mengen erwärmter Luft durch den Apparat strömen lassen kann, welche im Stande sind, die vorhandene Feuchtigkeit aufzunehmen und fortzuführen. Die Klappe ist um 180° drehbar, so dass man nach Belieben die warme Luft frei unter den letzten Horden durchstreichen lassen kann, oder dass sie durch dieselben gepresst wird. Wenn die Klappen des Apparates einmal für eine bestimmte Temperatur gestellt sind, so bleiben sie immer in derselben Lage, so dass der Apparat von der Intelligenz eines Arbeiters nicht abhängig ist. Der so ausgestattete Darrapparat bietet grössere Sicherheit vor Glasmalzerzeugung und gestattet demnach ein Abdarren bei einer Temperatur von 80—85° C. Auch ist bei demselben durch die ermöglichte horizontale Luftströmung

1) A. Steinecker, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 11 p. 350.

das Malz der drei unteren Horden gleichzeitig im Abdarren begriffen und sind sonach drei Stunden Abdarrzeit für das Malz erreicht. —

V. Griessmayer[1]) veröffentlichte eine Abhandlung über die Peptone und das Dickmaischverfahren, aus welcher wir einen Auszug geben. Eines der dunkelsten Kapitel in der organischen Chemie sind die Eiweissstoffe, namentlich sind die Proteïne des Pflanzenreiches noch sehr stiefmütterlich behandelt. Die bedeutendste Arbeit ist die von Ritthausen über die Eiweisskörper der Getreidearten, in der aber vom Malz nicht die Rede ist, ferner die Abhandlungen von Hoppe-Seyler und seinen Schülern (Weyl), von Schulze und Barbieri. Auch in neuerer Zeit sind Arbeiten über die thierischen Eiweissstoffe publicirt worden, und wenn Verf. hier näher darauf eingeht, so liegt der Grund darin, dass diese Arbeiten ein helles Licht auf das Gebiet der Brauerei und speciell des Dickmaischkochens werfen. Unter Peptonen versteht man zunächst diejenigen Umwandlungsprodukte der Eiweisskörper, welche aus diesen durch den Einfluss von Fermenten, wie Pepsin oder Peptase, gebildet werden. Während das Pepsin im Magensafte thätig ist, ergab sich, dass die Peptase, ähnlich wie die Diastase, durch den Mälzungsprocess gebildet werde und beim Maischen in Wirksamkeit trete. Man unterscheidet zwischen Peptonen und Parapeptonen. Die ersteren werden durch Alkohol, Tannin, Phosphorwolframsäure u. dgl. gefällt, durch Metallsalze, Ferrocyankalium, Essigsäure und Salzsäure nicht. Die Parapeptone sind in Alkohol löslich und werden durch Aether wie durch Säuren gefällt. Beide drehen die Polarisationsebene stark nach links. Vor zwei Jahren hat der Verf. gezeigt, dass die Peptone und Parapeptone der Würze ein abweichendes Verhalten zeigen: die Malzpeptone sind optisch inaktiv, werden durch Glaubersalz und Essigsäure, durch Tannin und durch Eisenchlorid gefällt; die Malzparapeptone sind ebenfalls optisch inaktiv und werden weder durch Tannin noch durch Eisenchlorid gefällt. Es ist schon vor längerer Zeit eine Arbeit von Tiedemann publicirt worden, wonach der im Biere durch Tannin erzeugte Niederschlag nur ca. $^1/_7$ der gesammten vorhandenen Eiweissstoffe fälle. Wenn nun auch dieser Versuch nicht beweiskräftig ist, insofern als vergessen wurde, den Alkohol des betreffenden Bieres zuvor abzudestilliren, da ja dergleichen Niederschläge in Alkohol theilweise löslich zu sein pflegen, so ist doch so viel sicher, dass sich eine Portion der Proteïne durch dieses Mittel nicht niederschlagen lässt. Was die Natur dieser Peptone betrifft, so sind hierüber verschiedene Anschauungen in der Wissenschaft vertreten, welche dadurch veranlasst wurden, dass die Analyse dieser Peptone eine so auffallende Uebereinstimmung mit den ursprünglichen Eiweissstoffen bietet, dass die Atomgewichte dieser Substanzen keine erheblichen Unterschiede zeigen. Nach der Ansicht von Maly und Herth entstehen die Peptone durch eine Spaltung der Eiweissstoffe;

1) V. Griessmayer, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 5 p. 137.

nach Adamkiewicz dadurch, dass die Eiweissstoffe, von Salzen befreit, ihre innere Struktur ändern; nach Wurtz, Dumas, Hoppe-Seyler, Henninger und Hofmeister durch Hydratation, d. h. ein Molekül des ursprünglichen Eiweissstoffes nimmt ein Molekül Wasser auf und wird hierdurch zu Pepton. Der Beweis dafür, dass die letztere Ansicht, wenigstens für die meisten Fälle, die richtige sei, wurde von Henninger und Hofmeister dadurch geführt, dass sie die gebildeten Peptone entweder in die ursprünglichen oder doch in ähnliche Eiweissstoffe durch Wasser entziehende Mittel zurückverwandelten. Henninger bediente sich hierzu des Eisessigs, den er auf Fibrinpepton eine Stunde im Vacuum einwirken liess, dann den Essig abdestillirte, den Rückstand mit Wasser aufnahm und mehrere Tage dialysirte. Die hierbei im Dialysator zurückbleibende schwach saure Flüssigkeit zeigte folgendes Verhalten: sie trübt sich durch Erhitzen, sie trübt sich durch Salpetersäure; sie wird niedergeschlagen: durch Ferrocyankalium und durch viele Salze, zumal bei Ueberschuss an Essigsäure; ebenso durch geringe Mengen von Kali, löslich im Ueberschuss desselben, ein Verhalten, was die Peptone nicht zeigen. Sie ähnelt daher sehr einer Lösung von Syntonin, unterscheidet sich aber davon dadurch, dass die durch wenig Alkali gefällte und durch mehr Alkali gelöste Substanz durch Zusatz von Essigsäure nur dann wieder herausfällt, wenn man ganz geringen Kaliüberschuss zur Lösung genommen hatte. Auch Ferrocyankalium fällt dann eben so wenig wie Säuren. Syntonin verhält sich gerade umgekehrt. Hofmeister hat ebenfalls die Rückbildung von Eiweiss aus Pepton, sowie die Rückbildung von Collagen aus Leim durchgeführt. Bezüglich der ersteren Substanz gebrauchte er folgende höchst einfache Methode. Er erhitzte Fibrinpepton einige Stunden auf 140 oder rasch auf 160—170° C. Durch diese Operation wurde dieses Pepton unter Bräunung und unter Entwickelung von alkalischen Dämpfen in eine Substanz umgewandelt, welche mit Wasser behandelt theilweise darin löslich wurde und theilweise darin unlöslich blieb. Dieser Rückstand hatte ganz den Charakter frisch gefällten Proteïns: In verdünntem kohlensauren Natron gelöst gab er die Xanthoproteïn- (Biuret-) und Millon's Reaktion; er wurde gefällt durch Salpetersäure, Ferrocyankalium und Essigsäure, schwefelsaures Kupfer, Bleiacetat. Seine Lösung in Alkali wird gefällt durch Säure, löst sich im Ueberschuss von Säure und wird daraus durch Alkali wieder gefällt. Säure und alkalische Lösungen werden durch concentrirte Kochsalzlösung gefällt. Wie schon bemerkt, geht bei der Behandlung mit Wasser ein Theil der auf 70° erhitzten Substanz in Lösung. Diese schwach sauer reagirende Lösung trübt sich beim Verdünnen, stärker noch beim Einleiten von Kohlensäure. Durch Zusatz von Kochsalz aber verschwindet diese Trübung sofort. Die Flüssigkeit liefert Niederschläge: beim Erhitzen, mit Salpetersäure, mit Ferrocyankalium, mit Metallsalzen. Sie scheint daher eine globulinartige Substanz zu enthalten. Die Arbeit Hofmeister's über den Leim lässt sich

in folgender Weise zusammenfassen: 200 Grm. käuflicher Gelatine wurden mit kaltem Wasser so lange digerirt, bis kein Chlor mehr in Lösung ging; dann wurden sie in 20 Liter kochenden Wassers einge tragen und in bedeckten Kesseln 30 Stunden im Sieden erhalten. Darauf wurde filtrirt, mit Bleioxyd unter Zusatz von etwas Bleizucker zur Entfernung des Eiweisses eingekocht, das Filtrat noch heiss mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Vollendung der Ausfällung vom Schwefelblei abfiltrirt. Die so erhaltene Flüssigkeit stellt eine gelbliche, syrupöse, sauer reagirende Substanz dar, welche zwei Stoffe enthält, nämlich das Semiglutin und das Hemicollin; bezüglich der Eigenschaften und der Reaktionen dieser beiden Körper sei auf die Abhandlung verwiesen, nur sei erwähnt, dass aus den Reaktionen zu schliessen, das Collagen ein Anhydrid des Glutins zu sein scheint. Wichtig ist hierbei, dass die Leim gebende Substanz nicht bei allen Thieren, sondern wol nur bei den höheren Wirbelthieren Collagen ist. Die Leim gebende Substanz der Hausenblase z. B., welche so viele Dienste als Klärmittel liefert, ist kein Collagen; sie wird schon bei Temperaturen unterhalb der Blutwärme der Säugethiere in gelatinirenden Leim übergeführt und verliert zwar bei einer Trocknungstemperatur von 130° ihre Löslichkeit in Wasser, wird aber dann durch Kochen oder Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren nicht in Leim zurückverwandelt. Das Collagen nimmt bei der Peptonisirung 2,22 Proc. Wasser auf. Es wird zunächst Glutin daraus gebildet, welches dann unter weiterer Wasseraufnahme in Semiglutin und Hemicollin sich spaltet:

$$\underbrace{C_{102}H_{149}N_{31}O_{38}}_{\text{Collagen}} + H_2O = \underbrace{C_{102}H_{151}N_{31}O_{39}}_{\text{Glutin}}$$

$$\underbrace{C_{102}H_{151}N_{31}O_{39}}_{\text{Glutin}} + 2H_2O = \underbrace{C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}}_{\text{Semiglutin}} + \underbrace{C_{47}H_{70}N_{14}O_{19}}_{\text{Hemicollin}}$$

Ist nun auch im Malze und in der Würze kein Glutin enthalten und entspricht diese noch häufig gebrauchte Bezeichnung einem Gemenge von nicht näher charakterisirten Verbindungen, welche durch den Keim- und Darrprocess aus den Globulinen der Gerste: Glutenkaseïn, Glutenfibrin und Mucedin, entstehen, so sei doch nach dem Verf. die Analogie nicht zu verkennen, welche zwischen der Umwandlung des Glutins in Semiglutin und Hemicollin und der Peptonisirung der Malzglobuline besteht. Nach v. Gorup-Besanez ist zwar ein eigenes Ferment im Darrmalze, welches die Peptonisirung bewirkt. Es sei aber zweifellos, dass längeres Kochen der Maische ähnliche Wirkungen hat und ein Theil der sonst unlöslich bleibenden Proteïne, die durch den Darrprocess in den Zustand von Anhydriden verwandelt worden sind, beim Dickmaischkochen peptonisirt und so in dauernde Lösung übergeführt werden. Ob nun die von dem Verf. zuerst charakterisirten Parapeptone zu dieser Kategorie gehören oder die Malzpeptone, ist erst noch aufzuklären. Der erste Hinweis auf diese Wirkung des Dickmaischkochens geschah in einer Arbeit von Adalbert Flühler über

die Säurebildung beim Mälzen und Brauen. Heute sähe man in diesen Dingen klarer, ohne sie vollständig zu erkennen. Die Peptone haben den Charakter von Säuren und entstehen aus den Proteïnen durch Wasseraufnahme. Die Einwirkung von Säuren erzeugt, wenn diese nicht sehr verdünnt sind, leicht sekundäre Zersetzungsprodukte, wie Glycin, Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure, Asparaginsäure; sind die Säuren sehr verdünnt oder lässt man Wasser allein längere Zeit und bei höherer Temperatur einwirken, so entstehen nur die primären Zersetzungsprodukte: die Peptone. Diese Erkenntniss erinnere an die neuere Auffassung der Saccharifikation. Während man früher glaubte, dass durch verdünnte Schwefelsäure aus Stärke Dextrose gebildet werde, weiss man jetzt, dass es auf die Verdünnung ankommt, ob man dieses sekundäre Zersetzungsprodukt erhält oder das primäre: Maltose + Dextrin. Auch die Verwendung des Kochsalzes als Klärmittel erhält durch die neueren Forschungen eine neue Beleuchtung. Das Patent von J. v. Hirsch[1]) auf Presshefefabrikation beruht wesentlich darauf, dass das geschrotene Malz mit Kochsalzlösung digerirt wird, welche den Kleber löst und die Stärke zu Boden sinken lässt. Die Stärke wird dann mit Säure verzuckert und die Kleberlösung zur Gährung wieder zugesetzt. Auch das Semiglutin und Hemicollin sind in Kochsalz löslich; es beruht daher die Klärung mittelst Kochsalz nicht in einer Ausfällung der trübenden Substanzen, sondern in einer Lösung derselben, in einer Anreicherung des Extraktes. Alles dies zusammengefasst veranlasst den Verf. zu dem Sahlusse, dass die Dickmaischbrauerei sich vom Infusionsverfahren wesentlich dadurch unterscheidet, dass die Proteïne des Malzes hierdurch in grösserer Menge, sowie in der Form von Peptonen in die Würze und ins Bier übergeführt werden und dass gerade ihre Anwesenheit den Charakter echt bayerischer Biere bedingt. —

V. Griessmayer[2]) bringt einen Versuch der Erläuterung der Vorgänge beim Maischprocess durch Formeln. Zunächst bespricht der Verf. das Molekulargewicht der Stärke und glaubt mit Berücksichtigung der Arbeiten von R. Sachsse und C. v. Nägeli, dass dasselbe $6(C_6H_{10}O_5) + H_2O$ sei. Die neuen Arbeiten von Musculus über den Maischprocess sind beachtenswerth, insofern der Verf. zu dem Schlusse kommt, das Molekulargewicht der Stärke sei entweder $5(C_{12}H_{20}O_{10})$ oder $6(C_{12}H_{20}O_{10})$. Auf den ersten Blick scheint es als ob die Arbeiten von Sachsse und Musculus nicht in Einklang zu bringen wären. Dies ist indessen ohne Schwierigkeit auszuführen, wenn man die Formel von Sachsse verdoppelt. Nimmt man ferner an, wenn auch nicht in völliger Uebereinstimmung mit Musculus, die Formel der Stärke zu: $12(C_6H_{10}O_5) + 2H_2O = C_{72}H_{124}O_{62}$, so bleiben sowol die analytischen Belege von Sachsse unangetastet, als

1) Vergl. Jahresbericht 1879 p. 889.
2) V. Griessmayer, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 2 p. 29.

erhalten auch die Angaben von Musculus ihre Begründung durch die Formel. Was aber nach dem Verfahren wichtiger ist: der Maischprocess erfährt endlich einmal eine nach allen Seiten (? d. Red.) rationelle Erklärung:

$$C_{72}H_{124}O_{62} + 10H_2O = 12(C_6H_{12}O_6)$$
$$1980 + 180 = 2160$$
$$100 \text{ Gew. Stärke} = 109{,}09 \text{ Gew. von } C_6H_{12}O_6.$$

Man kann sich nach Musculus den Maischprocess mithin nach folgendem Schema verlaufend vorstellen: das Stärkemehl ($C_{72}H_{124}O_{62}$) wird durch den ersten Angriff der Diastase zunächst in *lösliche Stärke* verwandelt ohne Wasseraufnahme, blos durch intermolekulare Umlagerung der Atome. Die lösliche Stärke nimmt dann 1 Molek. Wasser auf und spaltet sich hierbei zugleich in Erythrodextrin und Maltose:

$$C_{72}H_{124}O_{62} + H_2O = \underbrace{C_{60}H_{100}O_{50}}_{\text{Erythrodextrin}} + \underbrace{C_{12}H_{22}O_{11}}_{\text{Maltose}} + 2H_2O$$

Das so entstandene Erythrodextrin nimmt dann weiter Wasser auf und spaltet sich hierbei in Achroodextrin α und Maltose:

$$C_{60}H_{100}O_{50} + 2H_2O = \underbrace{C_{36}H_{60}O_{30}}_{\text{Achroodextrin } \alpha} + 2C_{12}H_{22}O_{11}$$

Dieses nimmt 1 Molek. Wasser auf und spaltet sich in Achroodextrin β und Maltose:

$$C_{36}H_{60}O_{30} + H_2O = \underbrace{C_{24}H_{40}O_{20}}_{\text{Achroodextrin } \beta} + C_{12}H_{22}O_{11}$$

Dieses nimmt wieder 1 Molek. Wasser auf und spaltet sich hierdurch in Achroodextrin γ und Maltose:

$$C_{24}H_{40}O_{20} + H_2O = \underbrace{C_{12}H_{20}O_{10}}_{\text{Achroodextrin } \gamma} + C_{12}H_{22}O_{11}$$

Dieses endlich nimmt Wasser auf und spaltet sich zu Achroodextrin δ und Glycose:

$$C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O = \underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Achroodextrin } \delta} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Glycose}}$$

Den ganzen Maischprocess fasst der Verf. auf als „die successive Lösung einer Polymerie unter Bildung von immer niedriger zusammengesetzten Isomeren". (Die Arbeit Griessmayer's ist ganz interessant, doch fehlt immer noch der quantitative Beweis, dass die Endprodukte des Maischprocesses dem Griessmayer'schen Schema sich adaptiren. d. Red.) —

W. Schultze[1]) sucht die Frage zu beantworten, ob die Infusion oder die Dekoktion mehr Extrakt und Maltose aus Malz giebt. Aus den Versuchen geht Folgendes hervor: 1) *bezüglich der Extraktausbeute.* a) Die aufwärtsmaischende Infusion giebt im

1) W. Schultze, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 24 p. 582.

günstigsten Falle etwas mehr, im ungünstigsten Falle etwas weniger Extrakt, als die Dekoktion. b) Die abwärtsmaischende Infusion giebt nie mehr Extrakt, als die Dekoktion; sie giebt unter den günstigsten Verhältnissen beinahe ebensoviel Extrakt, wie die Dekoktion; unter allen andern Verhältnissen aber bleiben ihre Extraktausbeuten hinter denen der Dekoktion zurück. 2) *Bezüglich der Maltoseausbeute.* a) Die aufwärtsmaischende Infusion giebt im günstigsten Falle ganz bedeutend mehr und im ungünstigsten Falle etwas weniger Maltose, als die Dekoktion. b) Die abwärtsmaischende Infusion giebt im günstigsten Falle nur eben so viel Maltose, wie die Dekoktion; unter den ungünstigsten Verhältnissen aber bleiben ihre Maltoseausbeuten ganz bedeutend hinter denen der Dekoktion zurück. 3) *Bezüglich des procentischen Maltosegehaltes der Extrakte.* a) Die aufwärtsmaischende Infusion giebt im günstigsten Falle viel maltosereichere Extrakte, als die Dekoktion; im ungünstigsten Falle bleibt der Maltosegehalt ihres Extraktes nur um ein paar Procente hinter dem des Extraktes der Dekoktion zurück. b) Die abwärtsmaischende Infusion giebt im günstigsten Falle eben so maltosereiches Extrakt, wie die Dekoktion. Im ungünstigsten Falle aber bleibt der Maltosegehalt ihres Extraktes ganz bedeutend hinter dem des Extraktes der Dekoktion zurück. 4) *Bezüglich der vollständigen Verzuckerung der Malzstärke.* Die Dekoktion, die aufwärtsmaischende Infusion und diejenige abwärtsmaischende Infusion, welche mit Wasser von 75° C. beginnt: sie alle gestatten der Diastase, sämmtliche im Malze enthaltene Stärke zu verzuckern. Die beiden übrigen Arten der abwärtsmäischenden Infusion aber gestatten dies der Diastase nicht in allen Fällen. 5) *Bezüglich des Aussehens der filtrirten Würzen.* Aus dem vorzüglichen, fünf Monate alten Malze dieser Versuche lieferten: a) die Dekoktion und die aufwärtsmaischende Infusion stets, b) die mit Wasser von 75° C. beginnende, abwärtsmaischende Infusion nicht immer, c) die beiden übrigen Arten der abwärtsmaischenden Infusion aber nie blank filtrirende Würzen. —

E. Schulze[1]) ermittelte die Zusammensetzung der Maltose. Das Material bildete eine weisse, harte, aus feinen Krystallnadeln bestehende Masse, welche in einem mit Thermoregulator versehenen Oelbade von Reischauer bis zum vollständigen Verluste des Krystallwassers getrocknet wurde. Hierzu wurde das Oelbad auf 102 bis 103° C. erhitzt, so dass im Innern des Kupferrohres, in dem sich auf gläsernen Schiffchen die abgewogene Maltose befand, eine etwas über 100° C. liegende Temperatur herrschte. Die hierdurch erhaltenen Resultate bestätigen die Angabe, dass die lufttrockene Maltose 1 Molek. Wasser verliert, wenn sie bei 100° im Luftstrome getrocknet wird. Dieser Wasserverlust erfolgt, ohne dass die Maltose ihr Ansehen verliert. Sie färbt sich nicht und schmilzt auch nicht zusammen. Rechnet

1) E. Schulze, Journ. f. Landwirthschaft 1878 p. 67 (nach einem Referate G. Holzner's in der Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 3 p. 46).

man auf Grund der Wasserbestimmungen die für die lufttrockene Maltose gefundene Elementarzusammensetzung auf die wasserfreie Substanz um, so erhält man Zahlen, welche sehr gut mit der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ (und also mit O'Sullivan's Analysen) übereinstimmen. Allerdings erleidet aber die bei 100° C. getrocknete Maltose bei stärkerem Erhitzen noch eine geringe Gewichtsänderung. Eine Probe verlor noch 0,0035 Grm. = 0,48 Proc., als sie im Luftstrome bei 110° bis zur Constanz des Gewichtes getrocknet wurde. Bei 125° nahm sie um weitere 0,48 Proc. ab. Eine zweite Probe verlor bei 110° noch 0,22 Proc., bei 125° verlor sie weitere 0,22 Proc., bei 140° noch 0,10 Proc. In allen Fällen wurde das Trocknen fortgesetzt, bis eine weitere Gewichtsabnahme nicht mehr erfolgte. Gleichzeitig aber änderten die so behandelten Proben ihr Ansehen. Schon bei 110° fingen sie an, sich schwach zu färben und zusammenzusintern. Zwischen 110° und 125° schmolzen sie zu bräunlich gefärbten, undurchsichtigen Massen zusammen, welche an der Luft unter Wasseranziehung feucht und klebrig wurden, was darauf hindeutet, dass eine Zersetzung (Caramelisirung) der Maltose während des Trocknens begonnen hatte. Es erscheint somit sehr wahrscheinlich, dass die Maltose schon bei 110°—125° (vielleicht sogar schon etwas unter 110°) eine geringe Zersetzung erleidet. Nachdem der Verf. gezeigt hat, dass die Zusammensetzung der lufttrockenen Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ist, dass beim Trocknen im Luftstrome bei 100° C. das Krystallwasser entweicht, und dass bei einer Temperatur, welche wenig mehr als 100° beträgt, die Zersetzung der Maltose beginnt, wendet er sich gegen die Gründe, welche Märcker gegen diese Formel angeführt hat[1]). Hierbei erinnert E. Schulze daran, dass durch den Malzauszug das Dextrin langsam verzuckert wird. Es geht dabei in Maltose oder vielleicht auch in Dextrose über. O'Sullivan[2]) hat nämlich gefunden, dass bei längerer Einwirkung des Malzauszuges auf das verzuckerte Gemisch etwas Dextrose sich bildet. Doch meint O'Sullivan, dass diese Bildung nicht durch die Diastase veranlasst werde, sondern vielmehr durch die im Malzauszuge enthaltene Säure, welche sowol auf das Dextrin, wie auf die Maltose verändernd einwirke. Es ist, fährt E. Schulze fort, nicht unmöglich, dass gerade beim Eindampfen der mit überschüssigem Malzextrakte versetzten verzuckerten Lösung im Kochsalzbade die Verhältnisse günstig für die Bildung der Dextrose sind. In je stärkerem Maasse aber diese Bildung stattfindet und je weniger Dextrin schliesslich übrig bleibt, um so mehr erhöht sich das Gewicht der aus 100 Theilen Stärkemehl entstandenen Verzuckerungsprodukte. Durch die Untersuchung von E. Schulze scheint festzustehen, dass die wasserfreie Maltose nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzt ist. —

---

1) Vergl. Jahresbericht 1877 p. 643 (vergl. auch M. Maercker, Handbuch der Spiritusfabrikation 1877 p. 19).

2) Jahresbericht 1876 p. 717; 1877 p. 641.

Röhr[1]) stellte eine Reihe von Versuchen im Grossen an über die zweckmässigste Maisch- und Zuckerbildungstemperatur (mit Berücksichtigung der Arbeiten von Baswitz). Er zieht aus seinen Versuchen vorläufig den Schluss, dass sich die Temperatur von 55—57,5 ° C. am besten in der Praxis bewähren dürfte. —

C. Lintner[2]) referirt über die neuen Kühlapparate. Wir theilen aus der gründlichen Arbeit einen Auszug mit. Er bespricht zunächst den Apparat von Jericka[3]). Bekanntlich lässt derselbe die Würze auf 38 ° C. abkühlen und filtrirt dann unter stetem Umrühren und ohne das Setzen des Gelägers abzuwarten durch seinen Kühlapparat und das Filter, wobei er eine krystallhelle Würze erhält. Sein Kühlapparat besteht aus einem Bottich, in welchen ein Kessel von Eisenblech eingesetzt ist. In diesem befindet sich ein zweiter kleiner, der mit Eiswasser gefüllt wird. Der Bottich wird ebenfalls mit Wasser gefüllt. Die Würze fliesst nun durch eine kleine Oeffnung in den Raum zwischen den beiden Kesseln, wo eine besondere Vorrichtung dieselbe leicht in die Höhe hebt und von beiden Seiten kühlt, worauf sie durch eine Ausflussöffnung in die Bottiche geleitet wird. Der patentirte Apparat ist durch die Firma Tedesio Bolzano & Co. in Schlan zu beziehen. Wie Jericka streben auch andere Brauer dahin, die Kühlschiffe zu umgehen, obgleich, wie Referent mit völligem Rechte bemerkt, die Art und Weise, wie die Ausscheidung des Kühlgelägers durch Mitwirkung der Luft auf denselben erfolgt, nicht unberücksichtigt gelassen werden darf. Wenn man dadurch aber nur die schädlichen Fermente vermeiden will, die durch die Luft in die Würze kommen können, so ist es doch im hohen Grade auffallend, dass man bis jetzt überhaupt ein trinkbares Bier zu Stande gebracht hat. Früher hat man, und nicht mit Unrecht, die Einwirkung der Luft auf die Würze noch durch langsames Aufkühlen unterstützt. In den letzten Jahren trat in mehreren Brauereien die Erscheinung auf, dass Biere, welche sich klar vom Lagerfasse abziehen liessen, in ganz kurzer Zeit in den Transportgefässen oder Flaschen sich trübten. Als Ursache der Trübung hat Ref. stets die Gegenwart junger Hefe erkannt, die, sobald die Biere nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt waren, sich ausbildete und zu Boden setzte. Es ist daher sehr leicht möglich, dass bei den modernen Einrichtungen oder Verfahren wahrscheinlich die Würze und das junge Bier manchmal zu wenig Sauerstoff aufnimmt, der die Bildung und die Abscheidung der Hefe begünstigt. Unter den verschiedenen Kühlvorrichtungen, die das Jahr 1879 neu gebracht hat, fällt besonders ein Hopfenseiher mit Kühlvorrichtung von Reiffen in Witten a. d. Ruhr auf (D. R. P. Nr. 4020). Dieser Hopfenseiher wird in der Mitte des Kühlschiffs

1) Röhr, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1880 Nr. 2 p. 23.

2) Lintner, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 11 p. 337; 12 p. 354. (Der Kühlapparat von Lipps ist auch ausführlich beschrieben im Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1879 Nr. 9/10 p. 365.)

3) Jahresbericht 1878 p. 944.

durch eine Oeffnung von 40—60 Centimeter Durchmesser aufgestellt. Derselbe besteht aus einer Säule, auf welcher die Seihe auf einer Brüstung aufgesetzt und befestigt wird. Der Boden der Seihe ist nur bis 30 Centimeter von der äusseren Umfassung fein durchlöchert. Um den unteren Theil ist eine gusseiserne Hülse angebracht; an derselben befinden sich vier Flügel behufs Ventilation, die Hülse rotirt um die Säule; sie wird unten in einer Nuth des Säulenfusses geführt. Am oberen Ende der Säule ist eine gewölbte Scheibe angebracht, deren Durchmesser etwa gleich dem Radius der Seihe ist. Die Würze wird mittelst Druck *durch die Säule* bis auf die Scheibe gebracht, fällt dann in den Hopfenseiher, seiht hindurch und fällt in Tropfen oder dünnen Strahlen in das Kühlschiff. Unterdessen ist der Ventilator in Bewegung und treibt frische Luft, welche durch die Oeffnung im Boden des Schiffes eintritt durch die niedertröpfelnde Würze. Das System der Flächenberieselungs- und Gegenstromapparate, welches darin besteht, dass eine grössere Anzahl dünnwandiger Rohre über einander liegen, an deren Aussenseite das zu kühlende Bier oder andere Flüssigkeiten von oben herab rieseln, während eiskaltes Wasser bezw. Eiswasser innerhalb der Rohre von unten nach oben steigt, hat mancherlei Abänderungen resp. Verbesserungen erfahren. So von der Maschinenfabrik Germania in Chemnitz, deren Apparat nach diesem System, in so fern seine Berieselungsflächen sowol der Länge als auch der Breite nach gleich gut für Bürsten zugänglich sind, sich leicht reinigen lässt (D. R. P. Nr. 4031); ferner einen Berieselungskühlapparat aus gewelltem Kupferblech, so dass sich immer zwei Wellenberge gegenüberstehen, die sich nicht berühren und durch Distanzbolzen in gewisser Entfernung gehalten werden, von Paul Weinig in Hanau (D. R. P. Nr. 4450); und endlich einen solchen von A. Faulhuber in Heidelberg (D. R. P. Nr. 438), bei welchem die Würze durch einen Regulator in ein Messingsieb und von da durch einen eckigen Kandel mit Löcher auf platten Röhren in einen Sammler fliesst, um weiters über platte Röhren in eine Schale zu gelangen, in der sich *drei runde Röhren* befinden, in denen das Eiswasser eintritt, um dann durch alle platt gedrückten Röhren zu gehen und oben abzufliessen. Dieser Apparat erfordert dadurch einen verhältnissmässig geringen Bedarf an Eis und Wasser. Viktor Lwowski in Halle a. S. (D. R. P. Nr. 2675) hat einen Gegenstromkühler aus Rahmen und Blechen zusammengesetzt construirt, der sich durch bequeme Reinigung, leichte Zusammensetzung und leichtes Auseinandernehmen, grosse Kühlfläche, die leichte Möglichkeit und die Herstellbarkeit aus den verschiedensten Materialien gegenüber der bisherigen Gegenstromkühler mit runden oder ovalen Scheiben, die in Röhren, oder Röhren, die in Kästen stecken, vortheilhaft unterscheiden soll. Einen zerlegbaren Röhrenkühlapparat, der dadurch, dass alle Rohrverbindungen ausserhalb des Kastens oder Wasserbehälters liegen, sich bequem kontroliren und sehr leicht reinigen lässt, hat sich Moritz Bömig in Rötha bei Leipzig patentiren lassen (D. R. P. Nr. 890),

und einen Radialkühler, der ebenfalls bequem zu reinigen ist und auch eine sehr gute Leistungsfähigkeit zu haben scheint, ist von E. Hilbert in Dresden erfunden worden (D. R. P. Nr. 968). Viel Aufsehen machte der Kühlapparat von J. Ph. Lipps (in Dresden). Derselbe ist ein Gegenstromapparat und besteht aus einem System von flachen Kupferröhren, in welchen die zu kühlende Würze hin- und hergeleitet, allmälig von oben nach unten geführt wird. Auf diesem Wege hat die Würze nun die grösste Gelegenheit, möglichst viel Wärmeeinheiten an das diese Rohre umgebende gegenströmende, und zwar von unten nach oben steigende Kühlwasser abzugeben. — Die Röhren münden nach beiden Seiten in mit Scheidewänden versehene messingene Kästen und sind in diese eingelöthet; jene Scheidewände sind jedoch so versetzt, dass ein Rohr, welches für den einen Kasten ein einmündendes, für den anderen Seitenkasten ein ausmündendes ist. Das Röhrensystem ist derart, dass die einzelnen Rohre wagerecht liegend *über einander* angeordnet sind und man es deshalb ein stehendes nennen könnte. Das Kühlwasser wird mittelst Pumpe oder natürlichem Drucke durch Aufstellung eines höher gelegenen Reservoirs von unten nach oben durch den Apparat gedrückt, und es kann daher bei diesem System im Kühlwasserlauf mit geeignetem Drucke gearbeitet werden, während der Druck im Innern der Rohre durch die Würzeleitung nur von der Höhe der Kühlschiffstellung und von der Ableitung der Würze resp. Stand der Gährbottiche abhängig ist. Die Rohre selbst sind flache Kupferrohre und je drei so zusammengelöthet, dass sie eigentlich nur als ein ganz flaches Rohr anzusehen sind und in Folge ihrer Dimensionen im Verhältniss zu ihrem Inhalte die grösstmöglichste Aussenfläche resp. Kühlfläche geben. Der Apparat ist an seinen Breitseiten wie an seinen Stirnseiten mit gusseisernen, dichtschliessenden Thüren versehen, die leicht und schnell geöffnet und geschlossen werden können, so dass man in wenig Minuten von allen Seiten zu den Kühlrohren gelangen, daher bequem und sauber mittelst Bürsten dieselben von innen wie von aussen reinigen kann. Die Würze-Eintritts- und Austrittsstutzen sind mit Thermometern versehen, um den Verlauf und die Resultate der Kühlung bequem beobachten zu können. Anschliessend an diesen Apparat sei folgender mit eigenthümlicher Lagerung der Kühlrohre (D. R. P. Nr. 5059) (gleichfalls von Lipps construirt) erwähnt: derselbe ist ebenfalls ein Gegenstromapparat, jedoch mit anderer Anordnung der Kühlrohre, und besteht gleichfalls aus einem System von flachen Kupferrohren, in welchen die zu kühlende Würze geleitet wird. Die Kühlrohre sind so angeordnet, dass dieselben wagerecht liegend *neben einander* zu stehen kommen, so dass das ganze System obwol es gegen die horizontale Ebene etwas geneigt ist, trotzdem ein liegendes genannt werden könnte. Die Würze wird durch die Röhren hin- und hergeleitet, jedoch in Folge der etwas geneigten Lage des Apparates wenig steigend nach dem anderen Ende desselben gebracht, während das Kühlwasser um die Röhren auf- und absteigend fliesst, und zwar dem Würze-

strom entgegen. Der Apparat arbeitet *ohne* jede Pumpe, es genügt eine etwas höhere Stellung der Reservoirs, um das Kühlwasser in den Apparat laufen zu lassen, und nur die Neigung desselben in Verbindung mit der Druckhöhe bedingt die Geschwindigkeit, mit welcher das Kühlwasser die Reserve umspült. Der ganze Apparat ist oben offen, so dass man sehen kann, wie das Kühlwasser steigend und fallend endlich denselben verlässt; er ist nöthigenfalls nur mit einem Deckel, welcher nicht dicht zu schliessen braucht, versehen. Die Kühlrohre sind an ihren Parallelseiten von einem gusseisernen Rahmen begrenzt und münden ebenfalls nach den anderen beiden Seiten in messingene Kästen, welche mit Scheidewänden versehen, und diese ebenso versetzt sind wie beim stehenden Apparat, nur dass diese Kästen natürlich auch eine liegende Stellung einnehmen müssen. Diese Kästen sind ebenfalls mit gusseisernen, dichtschliessenden Thüren versehen, welche ein schnelles Oeffnen und Schliessen gestatten. Bei geöffneten Thüren kann man die Kühlrohre mit Bürsten bequem und sauber im Innern reinigen. Die Bodenplatte ist von Gusseisen und mit zwei Gummiplatten bekleidet; die schwächere dient dazu, um die Umrahmung des Röhrensystems, die stärkere, um die Rohre selbst gegen die Bodenplatte abzudichten. An den Innenseiten der messingenen Kästen, in welche die Röhren eingelöthet, sind schmiedeeiserne Leisten angebracht, welche, durch die Bodenfläche resp. Platte gehend, in eine Schraube endigen, deren Muttern Schneckenräder sind, welche unterhalb der Bodenplatte von zwei entsprechenden Schnecken bewegt werden können. Diese Schnecken befinden sich in zwei Wellen, welche vorne beim Würzeeinlauf durch Kettenräder und Kette verbunden und eine davon noch mit Handkurbel versehen ist. Es erhellt daraus, dass wenn behufs der Reinigung die Kurbel gedreht, durch Uebertragung mittelst der Schnecken, Schneckenräder und Schrauben das ganze Röhrensystem mit seinem Rahmen von der Bodenplatte ganz gleichmässig abgehoben wird, und es nun ganz leicht ist, sowol die Bodenplatte selbst, wie auch die Rüstrohre von aussen bequem reinigen zu können. Die Würze-Eintritts- und Austrittsstutzen sind ebenfalls mit Thermometern versehen. —

Ferd. Scheib[1]) (in Frankfurt a/M.) nahm ein Patent (D. R. P.) auf einen beweglichen Kühlapparat für Gährbottiche. Bisher wurden fast überall zur Abkühlung von gährenden Flüssigkeiten in den Gährbottichen Schwimmer verwendet, welche, mit Eis oder Eiswasser gefüllt, die nöthige Kühlhaltung der zu gährenden Flüssigkeit bewirkten zum Zweck normaler Gährung. Die Art und Weise dieser Kühlung erforderte grosse Eisquantitäten, welche nicht jederzeit im Verhältniss zum Eisverbrauch das gewünschte Resultat lieferten. Um nun mit möglichst wenig Kälte den möglichst grossen Erfolg zu erzielen und die anzuwendende Kälte nach Belieben auszunutzen, hat Patentinhaber einen Apparat construirt, welcher einen sternförmigen, nach

---

1) Ferd. Scheib, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 10 p. 332.

unten zu conischen Schwimmer mit grösstmöglicher Kühlfläche vorstellt, der nach Belieben höher oder tiefer in die betreffenden Gährgefässe eingesenkt, also eine fortwährend veränderliche Kühlfläche zulässt, ebenso hochgehoben und zur Reinigung ausserhalb des Bottichs gebracht werden kann, ohne im geringsten die zu gährende Flüssigkeit zu verändern. Die Cirkulation wird durch den Druck einer Pumpe bewirkt. Das in die Reserve zurückgeflossene Wasser kommt nach erfolgter Kühlung von neuem zur Verwendung. Abgesehen von der in der Zeichnung (siehe *Patentschrift*) dargestellten Vorrichtung zum Heben und Einsenken der Kühlgefässe behält sich der Patentinhaber vor, deren Einsetzen durch einen Mechanismus zu bewerkstelligen, der in einer durch eine Stopfbüchse geführten, vertikal an der Aussenseite des Bottichs befestigten Röhre besteht, welche am oberen gebogenen Ende den Schwimmer trägt, nach Belieben auf- und abwärts geschoben werden kann und ausserdem noch eine Drehung nach seitwärts um seine Achse gestattet. Eine weitere Vorrichtung zum beliebigen Einsenken der Kühlgefässe in die Bottiche, die sich der Patentträger ebenfalls vorbehält, besteht darin, dass das Kühlgefäss von Ketten gehalten, welch letztere über an der Decke über den Gährgefässen angebrachten Rollen laufen und durch Gegengewichte gehalten werden, nach Belieben je nach Bedarf der Kühlfläche in den Bottich eingelassen und gehoben werden können; in letzterem Falle geschieht die Zu- und Abführung des Kühlwassers mittelst Gelenkröhren. Es wird also folgender Patentanspruch erhoben: Eine bewegliche auf- und niedergehende und drehbare Vorrichtung zum Kühlen gährender Flüssigkeiten mit während der Gährung veränderlicher Kühlfläche. —

Tillmann[1]) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 4625) auf ein Verfahren, in einem geschlossenen Apparat bei Luftabschluss unter Ueberdruck Würze herzustellen. Das Verfahren bewirkt sowol eine vollständige Saccharifikation dadurch, dass das Malz zuvörderst einige Zeit der zu diesem Zwecke nothwendigen niedrigsten Umwandlungstemperatur unter Anwendung hydrostatischen Druckes ausgesetzt und die Diastase vollständig ausgenützt wird, als auch eine vollständige Gewinnung aller zur Erzeugung eines haltbaren, vollmundigen und substanziösen Bieres nöthigen Proteïnstoffe dadurch, dass die Träber in einem dampfdicht verschlossenen Apparat einer hohen Temperatur und einem Ueberdrucke ausgesetzt werden. Ausserdem wird bei diesem Verfahren eine Berührung der Träber mit der atmosphärischen Luft, und mithin die Träber- und Milchsäuregährung, vermieden, weshalb auch bei verhältnissmässig warmer Temperatur gebraut werden kann, ohne dass das Bier weniger haltbar wird. Die Würze wird zwei Mal gezogen: Das erste Mal nach stattgefundener Verzuckerung im Würzeapparat, und das zweite Mal, nachdem die Träber erst einer Dampfwirkung von höherer Temperatur

1) Tillmann, Dingl. Journ. 233 p. 213; Chem. Zeit. 1879 Nr. 19 p. 239.

und Spannung ausgesetzt waren und dann der eingelassene heisse Guss behufs Lösung und Umwandlung der erwähnten Proteïnstoffe einem hydrostatischen Druck ausgesetzt war. —

Th. Langer und W. Schultze[1]) veröffentlichten in einer ausgezeichneten Abhandlung die Resultate ihrer Untersuchungen über die Kohlensäure im Biere. Indem wir bezüglich des analytischen Theiles der Arbeit auf die Originalabhandlung verweisen, geben wir aus derselben einen Auszug. Die Kohlensäure ist, wie bekannt, ein nothwendiger, ein wesentlicher Bestandtheil des Bieres; denn Bier, das keine, ja nur wenig Kohlensäure enthält, ist kein Bier mehr, sondern nichts weiter als eine ungeniessbare, alkoholisch-wässerige Lösung von Bierextrakt. Die Verkäuflichkeit eines in allen sonstigen Eigenschaften (Klarheit, Farbe, Vergährungsgrad, Hopfengeschmack u. s. w.) gelungenen Bieres ist geradezu abhängig von dem Kohlensäuregehalte desselben. Sinkt der Gehalt des Bieres an Kohlensäure unter einen gewissen Betrag, so beanstanden die Wirthe, gezwungen durch die Klagen ihrer Gäste, dem Brauer das Bier sofort als matt, schaal, mousseuxlos und leer; je weiter dagegen der Gehalt des Bieres an Kohlensäure sich über jenen gewissen Betrag erhebt, desto zufriedener sind der Wirth und seine Gäste mit dem Biere. Aus diesem Grunde also muss der Brauer bei seiner Fabrikation immer darauf hinarbeiten, dass schliesslich sein Bier mit möglichst hohem Kohlensäuregehalte resultire und zum Ausstosse gelange. Dazu sind folgende vier Bedingungen zu erfüllen: 1) Bei der Bereitung der Würze und beim Zeuggeben ist so vorzugehen, dass die am Ende der Hauptgährung im Jungbiere noch schwebende und also mit ins Lagerfass wandernde und hier Kohlensäure bildende Hefe gesund (flockig, griesig) und nicht entartet, abgegohren (stäubig) ausfalle. 2) Die Hauptgährung der maltosereichen Würze ist so zu reguliren, dass am Ende derselben das zu fassende oder zu schlauchende Jungbier einen möglichst niedrigen, scheinbaren Vergährungsgrad zeige. 3) Nach vollendeter Hauptgährung ist das Jungbier in solche Lagerkeller zu bringen, die fähig sind, dasselbe möglichst tief abzukühlen: je näher 0°, desto besser, je weiter davon ab, desto gefahrvoller für den Brauer. 4) Das glanzklar gewordene, abgelagerte Bier ist vor dem Verkaufe, je nach dem Alter, einige Tage oder auch eine bis ca. drei Wochen zu spunden. Vor Ueberspundung muss man sich hüten. Durch die Erfüllung der Bedingungen 1) und 2) wird die Bildung von Kohlensäure im lagernden Biere gesichert und zwar für lange Zeit. Durch die Erfüllung der Bedingungen 3) und 4) wird das Bier in die Lage gesetzt, möglichst viel von der durch 1) und 2) gebildeten Kohlensäure aufzulösen, aufzunehmen. Werden diese vier Bedingungen mit Sorgfalt erfüllt, so

1) Th. Langer und W. Schultze, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 13 p. 379; 14 p. 385; 15 p. 401. (V. Griessmayer erstattete über die Arbeit von Langer und Schultze ein Referat in Dingl. Journ. 235 p. 136.)



resultirt sicher ein kohlensäurereiches Bier. Genügende Kohlensäureentwicklung im lagernden Biere vorausgesetzt, ist der Kohlensäurereichthum oder die Kohlensäurearmuth, kurz der Kohlensäuregehalt des Bieres nach allgemeiner Annahme abhängig: a) von der Zusammensetzung des Bieres, b) von der Temperatur, bei welcher und c) von dem Drucke, unter welchem das Bier im Lagerfasse nachgährt. In welchem Grade der Kohlensäuregehalt des Bieres von jedem einzelnen dieser drei Faktoren abhängt oder beeinflusst wird, darüber ist bisher noch nichts bekannt. Wie schon gesagt, soll der Kohlensäuregehalt der Biere mit abhängig sein von der Zusammensetzung derselben. Es ist jedoch die Zusammensetzung der Biere (hier ist immer nur von untergährigen Dekoktionsbieren die Rede) verschieden: a) nach dem Darrverfahren (Bayerischbier, Wienerbier und Böhmischbier), b) nach der Concentration der Stammwürzen (schwankt zwischen ca. 10 und 18 Proc. Sacch. nach Balling) und c) nach dem scheinbaren Vergährungsgrade (schwankt zwischen ca. 50 und 80 Proc.). Hieraus ergiebt sich, dass in der Zusammensetzung der Biere grosse Mannigfaltigkeit herrscht. Um die Abhängigkeit des Kohlensäuregehaltes von der Zusammensetzung der Biere zu ermitteln, hätte es also einer Sammlung aller nach Darrverfahren, Würzeconcentration, Vergährungsgrad u. s. w. verschiedenen Biere bedurft. Die Beschaffung dieses Materials war natürlich unmöglich. Hiezu kommt ferner, dass Untersuchungen über diesen Gegenstand sich nur in einer Brauerei selbst ausführen lassen, eine und dieselbe Brauerei braut aber bekanntlich in der Regel nur eine, zwei oder höchstens drei Sorten Bier. Die Brauerei, in welcher den Verff. Gelegenheit geboten wurde, die vorliegende Untersuchung auszuarbeiten, braut nur eine Sorte Bier, nämlich das seit einigen Jahren in Wien und Umgebung zum gängigsten gewordene, sogenannte Abzugbier, ein 4—8 Wochen altes Schenkbier aus 10procentiger Würze mit dem Verkaufsvergährungsgrade von ca. 55—60 Proc. Für diese Biersorte wurde die Abhängigkeit des Kohlensäuregehaltes von der Temperatur und vom Drucke ermittelt. Die fragliche Brauerei braute all ihr Bier aus 10procentiger Würze. Ihr Biervorrath lag in 350—365 Lagerfässern à 36 Hektoliter Inhalt, vertheilt auf 8 Lagerkellerabtheilungen. Die Biere in den verschiedenen Abtheilungen hatten Temperaturen, welche zwischen 0,4 und 4,7° C. schwankten. Aus dieser Collektion von gefüllten Fässern suchten die Verff., um die Abhängigkeit des Kohlensäuregehaltes des Bieres von der Temperatur zu ermitteln, fünf solche aus, deren Biere bei gleichem Vergährungsgrade, also bei gleicher Zusammensetzung, Temperaturdifferenzen von ca. 1° C. unter einander besassen. Der scheinbare Vergährungsgrad des Bieres in allen 5 Lagerfässern war 57 Proc., die Temperatur hingegen 0,4, 1,6, 2,8, 4,0 und 4,7° C. Von jedem Fasse zogen die Verff. zwei Parallelproben ab. Alle Proben wurden im Laufe einer halben Stunde genommen. Der Luftdruck betrug während der Probenahme im Lagerkeller 751 Millim. bei 3° C.

und 202,5 Meter Barometerstand. Die mit diesen Proben ausgeführten Kohlensäurebestimmungen lieferten folgendes Ergebniss. Unter gleichem Luftdrucke und bei gleicher Zusammensetzung betrug der Kohlensäuregehalt des Bieres

	Abnahme des Kohlensäuregehaltes pro 1° C.
bei 0,4° C. = 0,332 Proc.	
	= 0,010 Proc.
„ 1,6 „ = 0,320 „	
	= 0,008 „
„ 2,8 „ = 0,311 „	
	= 0,012 „
„ 4,0 „ = 0,297 „	
	= 0,017 „
„ 4,7 „ = 0,285 „	
	Im Mittel = 0,012 Proc.

Für dieses Bier gilt also die Regel: Wenn innerhalb des Spatiums 0° und 5° C. die Temperatur des nachgährenden Bieres um 1° sinkt oder steigt, so vermehrt oder vermindert sich der Kohlensäuregehalt desselben um rund 0,01 Proc. vom Biergewichte. Setzt man den Kohlensäuregehalt des Bieres

bei 0,4° C. = 100 Proc., so beträgt er
„ 1,6 „ nur noch = 96,4 Proc.
„ 2,8 „ „ „ = 93,7 „
„ 4,0 „ „ „ = 89,5 „
„ 4,7 „ „ „ = 85,8 „

Bier mit 4,7° C. Temperatur enthält also bereits um ca. $^1/_7$ weniger Kohlensäure als dasselbe Bier mit 0,4° C. Temperatur. Hierdurch erklärt sich die grosse Verschiedenheit im Geschmacke und im Mousseux der beiden, sonst gleich zusammengesetzten Biere. Das 4,7grädige Bier unterliegt in der Concurrenz dem 0,4grädigen.

In vielen, vielleicht in den meisten Brauereien wird das Bier, bevor es zur Ausfuhr kommt, gespundet, um den Kohlensäuregehalt desselben etwas zu erhöhen. Auch in der Brauerei, in welcher die Verff. Versuche anstellten, spundete man stets das Bier, weil man sich durch den vergleichenden Versuch die Ueberzeugung verschafft hatte, dass durch mässiges Spunden sowol der Geschmack, als auch das Moussiren des Bieres wesentlich verbessert werden. Nicht gespundetes Bier kann gut schmecken und lebhaft moussiren, mässig gespundet aber zeigt es einen vorzüglicheren Geschmack und moussirt lebhafter. Die Verff. hatten bei ihren Versuchen dreierlei Faktoren zu berücksichtigen, nämlich a) die Zunahme des Kohlensäuregehaltes des Bieres durch mässiges Spunden, b) die Ermittelung der Spannkraft im Lagerfasse am Ende des Spundens und c) die Bestimmung des Ueberdruckes, der erforderlich ist, den Kohlensäuregehalt des Bieres um 0,01 Proc. zu erhöhen. Die Spundungsversuche, bezüglich deren Details auf die Abhandlung verwiesen werden muss, ergaben folgende Resultate:

1) Es wuchs durch das Spunden der Kohlensäuregehalt des Bieres
im Vers. I von 0,315 Proc. auf 0,366 Proc., also um 0,051 Proc. = 100 : 116,2
„ „ II „ 0,304 „ „ 0,349 „ „ „ 0,045 „ = 100 : 114,8
„ „ III „ 0,316 „ „ 0,357 „ „ „ 0,041 „ = 100 : 113,0
Im Mittel um 0,046 Proc. . . 100 : 114,6
also um ca. $^1/_7$.

2) Es betrug die Spannkraft im Lagerfasse am Ende des Spundens
im Versuche I = 159,9 Millim.
„ „ II = 144,9 „ } Quecksilberhöhe bei 0° C.
„ „ III = 126,9 „
Im Mittel = 144 Millim. = $\frac{144}{760}$ = 0,19 Atmosphäre.

3) Um den Kohlensäuregehalt des Bieres durch Spunden um 0,01 Proc. zu erhöhen, war ein Ueberdruck nöthig
im Versuche I = 31 Millim.
„ „ II = 32 „
„ „ III = 31 „
Im Mittel = 31,3 Millim. Quecksilbersäule bei 0° C.

31,3 Millim. Druckerhöhung bringen also dieselbe Wirkung hervor wie Abkühlung um 1° C.

Wie aus diesen Versuchen folgt, wuchs der Kohlensäuregehalt des untersuchten Bieres durch das Spunden im Mittel um 0,046 Proc., d. h. 100 Grm. Bier enthielten nach dem Spunden 0,046 Grm. = 46 Milligrm. Kohlensäure mehr als vor dem Spunden. Dieser Zuwachs erscheint sehr gering. Betrachtet man aber das Bier und die Kohlensäure nicht mehr dem Gewichte, sondern dem Volumen nach, so erhält die Thatsache sofort eine ganz andere Gestalt. 100 Grm. Bier sind ca. = 98 Cubikcentim. 46 Milligrm. Kohlensäure sind = $\frac{46}{1,9712}$ = 23,3 Cubikcentim., bei 0° C. und 760 Millim. gedacht. Folglich nahmen 100 Cubikcentim. Bier durch das Spunden weitere $\frac{23,3 . 100}{98}$ = 23,8 Cubikcentim. Kohlensäure, das ist beinahe $^1/_4$ des Biervolums, auf, oder die 36 Hektoliter Bier, welche sich im Lagerfasse befanden, wurden durch das Zuschlagen des Fasses gezwungen, noch beinahe 9 Hektoliter Kohlensäuregas aufzulösen. Es wurde oben gesagt, dass die Verkäuflichkeit eines in allen sonstigen Eigenschaften gelungenen Bieres geradezu von dem Kohlensäuregehalte desselben abhängig sei u. s. w. Zur Illustrirung dieses Satzes theilen die Verff. mit, dass in der in Rede stehenden Brauerei der höchste Kohlensäuregehalt, den man dem Biere durch tiefste Abkühlung und durch mässiges Spunden zugleich beibringen konnte, 0,390 Proc. betrug. Alles Bier mit diesem Kohlensäuregehalte wurde als ganz vorzüglich allgemein anerkannt. Bei 0,320 Proc. Kohlensäuregehalt hingegen war bereits die Grenze, bei welcher die Verkäuflichkeit des Bieres aufhörte, erreicht; Bier mit diesem Kohlensäuregehalte fand weder Lob, noch geradezu

Tadel. Zwischen 0,390 Procent und 0,320 Procent Kohlensäuregehalt lag eine ganze Reihe von Geschmacksäusserungen. Sank jedoch der Kohlensäuregehalt des Bieres unter 0,320 Procent, so begannen die Reclamationen sofort und man perhorrescirte das Bier. —

J. Steiner[1]) lieferte Beiträge zur Bestimmung des Dextrins in Bieren und Bierwürzen. — Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure (und deren Werth für die Bieranalyse) äussern sich Skalweit[2]), V. Griessmayer[3]) und Gg. Holzner[4]). — Ueber die als Hopfensurrogate angewendeten Bitterstoffe veröffentlichte Langbeck[5]) eine Abhandlung. — P. Waage[6]) (in Christiania) stellte Studien an über das Ebullioskop[7]). Nach Untersuchungen von Dumas, Dessains und Thénard sowie nach Griessmayer nimmt das Ebullioskop unter allen bisher bekannten Mitteln zur Alkoholbestimmung den ersten Rang ein und nach dem Zeugniss des Letztgenannten ist es auch für die Bieruntersuchung brauchbar. Nach des Verf.'s Versuchen giebt indess das Instrument, wenn Alkohol und Bierextrakt in einer Flüssigkeit zugleich vorhanden sind, den Alkoholgehalt immer zu hoch an. Durch eine besondere Versuchsreihe mit verschiedenen Biersorten hat er die Abhängigkeit dieses Fehlers vom Extraktgehalt festgestellt, und gelangt unter Anwendung einer Correktion zu Werthen, bei denen die Abweichung weniger als 0,1 Proc. beträgt. Er erörtert auch die Ursachen, weshalb das Instrument beim Bier einen zu hohen Alkoholgehalt giebt, und macht Vorschläge zur Verbesserung der Construktion. — O. Holzner und C. Aubry[8]) besprachen auf Grund von Versuchen und ihren Erfahrungen das Viscosimeter[9]) und halten diesen Apparat einer weiteren Ausbildung für fähig. —

W. Schultze[10]) hat seine werthvollen Untersuchungen über die Bestimmung des Würzeextraktes[11]) fortgesetzt. Es geht daraus hervor, dass die Stabilitätsgrenze zwischen 80 und 90° C. (oder

---

1) J. Steiner, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 8 p. 233.
2) Jahresbericht des Untersuchungsamtes für Lebensmittel in Hannover 1878/79 p. 178.
3) Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 12 p. 895.
4) Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 14 p. 393.
5) Langbeck, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1020 p. 264.
6) P. Waage, Zeitschrift f. analyt. Chemie XVIII p. 417; Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 5 p. 143; Dingl. Journ. 234 p. 129; Chem. Centralbl. 1879 p. 570.
7) Jahresbericht 1874 p. 767; 1875 p. 884; 1877 p. 806; 1878 p. 946.
8) O. Holzner und C. Aubry, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 14 p. 394.
9) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 631.
10) W. Schultze, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 3 p. 89.
11) Jahresbericht 1879 p. 938.

genauer zwischen 80 und 85°) liegt. Demnach darf bei Extrakttrocknungen die Temperatur von 80° C. niemals überschritten werden. Lässt man nun im Interesse des sichern Gelingens der Trocknungsarbeit das Temperaturspatium 80—75° als neutrale Zone gelten, so ergiebt sich als Maximum und als Optimum für die Extrakttrocknung die Temperatur von 70—75°, das aber sind diejenigen Temperaturgrade, welche allgemein in der Brauwissenschaft als das Optimum für die Bildung des Extraktes aus dem Malze durchs Maischen anerkannt sind. Die beste Extraktbildungs- ist also auch die beste Extrakttrocknungstemperatur. Was nun die Dauer einer Trocknung bei dieser Temperatur betrifft, so ist dieselbe, z. B. bei 5 Cubikcentim. einzudampfender Würze, verschieden, je nachdem die Austrocknung im Reischauer'schen Trockenapparate oder auf flachen Uhrgläsern im Luftbade bewerkstelligt wird. Im ersten Falle belief sie sich auf 125, im andern Falle aber nur auf 27 Stunden. Als constant wurde das Gewicht des Extraktes angesehen, wenn ein Wägungsintervall von sechs Stunden keine Gewichtsabnahme mehr finden liess. Die Benutzung von Uhrglas und Luftbad zur Extraktermittelung ist hienach vortheilhafter als die des Reischauer'schen Trockenapparates. Wird ein Luftbad benutzt, so hat man darauf zu sehen, dass das Extrakt nicht durch strahlende Wärme beschädigt werde, was geschieht, sobald die Stichflamme den Boden des Luftbades berührt. Man verhindert dies, indem man zwischen dem Boden des Luftbades und der Gasflamme ein feinmaschiges Drahtnetz anbringt, oder, noch besser, indem man ein doppelwandiges, mit destillirtem Wasser oder Oel gefülltes Luftbad verwendet. Die Bequemlichkeit erheischt, dass das Luftbad mit einem Thermostaten versehen sei. Die Extraktbestimmung bei 70—75° C. lieferte Extraktprocente, welche um 0,1—0,2 Proc. niedriger ausfielen als die der Luftpumpenmethode. Sie liefert also auch krystallwasserhaltiges Extrakt. Das ist unangenehm, aber nicht zu vermeiden; denn die Kenntniss der Stabilitätsgrenze des Extraktes lehrt, dass es ganz unmöglich sei, im Wege der Trocknung das Krystallwasser zu beseitigen: Extraktentwässerung wäre Extraktzerstörung. Absoluter Alkohol wirkt, wie bereits angegeben, nicht entwässernd. Die Vermuthung, es könne die Stabilitätsgrenze des Extraktes vielleicht durch genaues Neutralisiren der Würze mit Normalnatron vor dem Eindampfen erhöht, zurückgeschoben werden, wurde durch den Versuch nicht bestätigt. Die vorliegende Arbeit begann damit, alle im Laufe der Zeit gegen die Balling'sche Tabelle erhobenen und begründeten Einwände aufzuzählen, um darzuthun, dass die Balling'sche Bestimmungsmethode keinen wissenschaftlichen Werth hat. Sodann ging sie über zu einer Kritik der früher so sehr gepriesenen sogenannten *direkten Extraktbestimmungsmethode* und kam dabei ebenfalls, wie V. Griessmayer, zu dem Resultate, dass auch diese Methode total werthlos ist; denn die direkte Methode bestimmt das Extrakt nicht — sie röstet es. Hierauf prüfte die vorliegende

Arbeit die von Griessmayer vorgeschlagene Luftpumpenmethode, wobei sie fand, dass diese Methode wol unzersetztes, aber kein krystallwasserfreies Extrakt liefert, ausserdem sehr viel Zeit und einen kostspieligen Apparat verlangt. Sie machte es sich nun zur Aufgabe, zu untersuchen, ob diese Mängel der Griessmayer'schen Methode nicht vermindert oder ausgemerzt werden könnten. Die Auffindung der Stabilitätsgrenze des Extraktes führte dann wirklich zu einer bedeutenden Herabsetzung des Zeitaufwandes und zur Beseitigung der Luftpumpe durch das Luftbad; sie führte aber auch zugleich zu der Erkenntniss, dass es, wenigstens im Wege der Trocknung, ganz unmöglich sei, krystallwasserfreies Extrakt zur Wägung zu bringen. Jede exakte Extraktbestimmung kann gegenwärtig nur durch Verdampfen der Würze und Wägen des Rückstandes geschehen. Nur im krystallwasserhaltigen Zustande kann Extrakt gegenwärtig unzersetzt bestimmt werden. —

J. Steiner[1]) veröffentlichte eine ausführliche und lehrreiche Schilderung der Verhältnisse der englischen Saccharometrie. — V. Griessmayer[2]) verbreitet sich über den Werth des Pasteurisirens der Biere mit Berücksichtigung einer Arbeit von Lipps[3]) über den nämlichen Gegenstand. — Anton K. Markl[4]) (in Neu-Prag) besprach die Conservirungsmethoden des Bieres durch Calciumbisulfit, durch Salicylsäure und durch Pasteurisiren. — Blas[5]) constatirte in verschiedenen belgischen Bieren die Gegenwart von Salicylsäure in der Menge von 5—10 Grm. pro Hektoliter. Der fortgesetzte Genuss solcher Biere hat constatirt, dass von einer schädlichen Einwirkung auf den Organismus keine Rede ist. — E. Reichardt[6]) (in Jena) nahm in einer Brauerei Störungen in der Gährung durch Pilzkeime wahr. Diese Keime waren von der Decke des Gährlokals durch die Luft zur gährenden Würze gewandert und hatten in derselben Zersetzungen bewirkt. — Aus C. v. Nägeli's Monographie „über die Theorie der Gährung" (siehe *Literatur* über Gährung) bringt die Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen[7]) ausführliche Auszüge. —

---

1) J. Steiner, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 17 p. 433; 18 p. 453.

2) V. Griessmayer, Dingl. Journ. 234 p. 132.

3) Lipps, Monit. de la Brasserie, 6. Juli 1879.

4) Anton K. Markl, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 8/9 p. 618.

5) Blas, Revue universelle de la brasserie 1879 Nr. 277; Zeitschrift. f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 4 p. 117; 8 p. 271; Dingl. Journ. 231 p. 382; Journ. f. prakt. Chemie 19 p. 43; Chem. Centralbl. 1879 p. 149; Oesterreich. Chem. Industrie 1879 Nr. 1/2 p. 21.

6) E. Reichardt, Archiv der Pharm. XI Nr. 2 p. 158.

7) Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 4 p. 88; 5 p. 121; 6 p. 166; 7 p. 201; 8 p. 247; 9 p. 280.

Von den zahlreichen Bieranalysen[1]) welche im Laufe des Jahres 1879 veröffentlicht wurden, führen wir von W. Hadelich[2]) (in Erfurt) folgende an:

Nr.	Abstammung des Bieres	Alkohol Gewichts-Proc.	Extrakt	Asche	Phosphorsäure	Kohlensäure	Milchsäure	Extrakt der Stammwürze[3])
1	Erfurt	3,67	4,31	0,216	0,054	0,25	0,16	11,65
2	„	3,15	5,60	0,219	—	0,15	0,15	11,90
3	„	3,49	5,35	0,211	0,052	0,21	0,15	12,33
4	„	3,46	5,10	0,217	0,053	0,20	0,15	12,02
5	Hessberg	4,25	4,93	0,201	0,057	0,10	0,16	13,43
6	„	4,46	4,98	0,203	—	0,15	0,18	13,90
7	Erfurt	3,91	4,64	0,249	0,072	0,27	0,12	12,46
8	„	3,98	5,23	—	—	0,20	0,13	13,19
9	„	3,31	6,27	0,242	0,055	—	0,11	12,89
10	„	3,44	5,98	0,243	—	0,18	0,10	12,86
11	„	3,63	5,13	0,232	0,057	0,15	0,09	12,29
12	„	4,25	5,23	—	—	0,15	—	13,73
13	„	4,00	5,71	0,236	0,055	0,15	0,06	13,71
14	„	4,06	5,90	0,257	0,062	0,10	0,11	14,02
15	„	3,99	5,99	0,285	—	—	0,15	13,97
16	„	4,07	5,91	0,231	0,061	0,20	0,10	14,05
17	„	3,73	5,58	0,227	0,061	0,25	0,11	12,99
18	Schleusingen	3,82	5,42	0,300	0,063	0,15	0,11	13,06
19	Nürnberg	4,03	5,59	0,290	0,089	0,10	0,06	13,65
20	Erfurt	4,02	6,48	0,254	0,061	0,20	0,09	14,52
21	„	4,64	7,75	0,259	0,076	0,08	0,09	17,03
22	„	5,07	6,00	—	—	—	—	16,14
23	„	3,54	5,70	0,263	0,082	0,20	0,06	12,78
24	„	3,15	6,76	0,244	0,052	0,10	0,07	13,06
25	Erlangen	4,63	5,81	0,241	0,078	0,26	0,21	—
26	„	3,71	6,70	0,232	0,084	0,27	0,13	14,12
27	„	4,23	7,17	0,233	0,096	0,218	0,12	15,63

Bieruntersuchungen von L. Janke[4]) (in Bremen) während der Monate Juli und August 1878:

1) Jahresbericht 1878 p. 940.

2) W. Hadelich, Correspondenzblatt des Ver. analyt. Chemiker 1879 Nr. 17; Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 18 p. 466.

3) Wurde von der Redaktion der Zeitschrift f. das ges. Brauwesen nach der Formel $e = 2A + \varepsilon$ gerechnet.

4) L. Janke, Zeitschrift gegen Verfälschung der Lebensmittel 1879 Nr. 10.

Nr.	Spec. Gew. bei 15° C.	Extrakt in Proc.	Alkohol in Gew.-Proc.	Asche in Proc.	Phosphorsäure in Proc.	Bemerkungen. (Die eingeklammerten Angaben beziehen sich auf Biere aus der nämlichen Brauerei.)
1	1,0200	3,69	9,82	0,265	0,084	Ale in Bremen gebraut, mehrere Jahre alt
2	1,0100	4,83	5,13	0,162	0,067	Braunbier, in Bremen gebr.
3	1,0160	6,42	7,00	0,279	0,090	Lagerbier, „ „ „ hellbraun
4	1,0200	6,35	7,00	0,268	—	Weissbier, „ „ „ „
5	1,0165	5,39	5,77	0,239	—	Lagerbier, „ „ „ braun
6	1,0140	4,59	3,90	0,193	0,067	Weissbier, „ „ „ hellbraun
7	1,0140	4,56	4,51	0,180	—	Braunbier, „ „ „
8	1,0220	4,86	2,17	0,109	0,026	Braunbier, „ „ „
9	1,0145	4,92	2,17	0,228	0,097	Lagerbier, „ „ „ hellbraun
10	1,0200	7,58	5,77	0,214	0,041	Doppelbraunbier, „ „ „
11	1,0200	6,81	5,77	0,222	0,044	Braunb. 2. Sorte, „ „ „
12	1,0120	6,40	3,90	0,201	0,034	Braunb. 3. „ „ „ „
13	1,0140	5,95	4,51	0,267	—	Doppelbraunbier, „ „ „
14	1,0125	5,61	3,32	0,284	—	Braunb. 2. Sorte, „ „ „
15	1,0120	4,36	5,13	0,199	0,035	Braunbier, „ „ „
16	1,0100	4,88	9,20	0,215	0,032	Doppellagerbier, „ „ „
17	1,0180	5,86	9,92	0,285	0,050	Doppelbraunbier, „ „ „
18	1,0120	5,01	5,77	0,217	0,104	Lagerbier, „ „ „ braun
19	1,0140	5,49	7,09	0,218	0,076	Lagerbier, „ „ „ braun
20	1,0180	6,18	9,92	0,284	0,093	Bayer. Exportbier, hellbraun
21	1,0140	5,78	5,77	0,280	0,097	Nürnberger Exportbier, dunkelbraun
22	1,0120	5,04	5,77	0,224	0,097	Lagerbier, in Bremen gebraut, hellbraun.

Zur Analyse des Bieres (Bestimmung des Extraktes nach W. Schultze, des Alkohols, des Drehungswinkels etc.) lieferte Skalweit[1]) sehr beachtenswerthe Beiträge. Wir theilen im Folgenden eine Anzahl von Analysen (im Untersuchungsamte in Hannover ausgeführt) mit[2]):

---

1) Jahresbericht des Untersuchungsamtes für Lebensmittel in Hannover 1878/79 p. 178.

2) Die Bestimmung des Drehungswinkels des Bieres geschah im Ventzke-Soleil'schen Apparate. Der gefundene Winkel mit 2 multiplicirt giebt die in Columne x stehende Zahl, die Zahl in der Columne y ist der Quotient $\frac{x}{\text{Extrakt}}$.

Namen der Brauereien	Alkohol Gew.-Proc.	Alkohol Vol.-Proc.	Extrakt Proc.	Asche Proc.	Phosphorsäure. Proc.	Kohlensäure Proc.	Specif. Gew. Proc.	Ursprüngl. Würze. Proc.	X	Y
Aktien-Brauerei — vom Februar	4,21	5,26	5,04	0,30	0,091	0,227	1,0120	14,26	+37,2°	7,
„ „ — „ Juni	3,44	4,30	6,01	0,23	0,080	0,230	1,0170	12,89	+43,8	7,
„ „ — „ Septbr.	3,84	4,80	5,73	0,21	0,065	0,228	1,0151	13,41	+41,2	7,
Städtische Lagerbier - Brauerei (Hannover)	4,48	6,20	6,45	0,25	0,070	0,230	1,0168	15,41	+48,7	7,
Remmer (Einf. Braunbier)	2,28	2,85	5,36	0,17	0,035	0,201	1,0164	9,92	—	—
Mindener (Brettholz & Denken)	3,60	4,50	6,48	0,25	0,080	0,193	1,0186	13,68	+48,3	7,
Erlanger (Niclas)	3,82	4,78	7,27	0,38	0,112	0,209	1,0210	14,91	—	—
Harmuth & Worbs (Celle)	2,88	3,60	4,66	0,23	0,053	0,211	1,0128	10,42	+35,4	7,
Dortmunder Lagerbier	3,52	4,40	5,57	0,24	0,084	0,120	1,0151	12,61	+40,1	7,
Bier von A. Schilling (Celle)	3,24	4,05	4,33	0,23	0,062	0,233	1,0108	11,81	+31,6	7,
Aktien-Culmb.-Brauerei	3,84	4,80	6,27	0,29	0,097	0,198	1,0174	13,95	+43,7	6,
Dortmunder Aktien	3,28	4,10	5,45	0,22	0,068	0,145	1,0151	12,01	+41,9	7,
Achilles (Celle)	3,60	4,50	4,26	0,24	0,084	0,167	1,0101	11,46	+31,6	7,
Dortmunder Union / H. Stade (Dortmund)	4,73	5,91	5,94	0,28	0,070	—	1,0146	15,40	+43,7	7,
Wilh. Remmers jun. (Bremen)	3,78	4,73	5,86	0,23	0,067	0,172	1,0159	13,42	+42,5	7,
Schilling (Celle) Lagerbier	3,19	3,78	4,46	0,23	0,060	0,211	1,0114	10,84	+32,4	7,
„ „ Doppelbier	3,84	4,80	5,08	0,27	0,081	0,197	1,0127	12,76	+37,7	7,
Eimbecker Bockbier	5,39	6,74	7,41	0,34	0,085	0,108	1,0193	18,19	—	—
„ Lagerbier	4,02	5,03	5,66	0,30	0,075	0,248	1,0146	13,71	+43,2	7,
Nienburger Bier	3,52	4,40	5,70	0,28	0,080	0,142	1,0156	12,74	+42,5	7,
Wilh. Remmers (Bremen)	3,46	4,33	6,56	0,30	0,075	0,237	1,0192	13,48	—	—
„ „ Doppelbraunbier	2,16	2,70	6,61	0,23	—	0,287	1,0216	10,90	—	—
„ „ „	2,04	2,55	7,69	0,21	0,040	0,227	1,0261	11,77	—	—
Münster'sche Biere (Storp)	4,46	5,58	5,89	0,24	0,055	—	1,0148	14,81	—	—
„ „ (Schwarte)	4,48	5,60	5,96	0,30	0,055	—	1,0151	14,92	—	—
„ „ (Appels)	4,38	5,48	5,92	0,29	0,058	—	1,0150	14,68	—	—
„ „ (Franke)	4,56	5,70	6,02	0,28	0,065	—	1,0152	15,14	—	—
„ „ (Otto)	4,36	5,46	6,03	0,23	0,060	—	1,0156	14,75	—	—
Herrenhäuser (gespundet)	4,48	5,60	6,42	0,26	0,075	0,178	—	15,38	—	—
„ (ungespundet)	4,03	5,04	7,29	0,26	0,075	0,221	—	15,35	—	—
Remmer jun.	2,71	3,39	7,11	0,25	0,055	0,241	—	12,53	—	—
Herrenhäuser Lagerbier	4,32	5,40	6,56	0,27	0,075	0,230	1,0162	15,20	—	—
Union (gespundet)	3,53	4,41	5,94	0,24	—	—	1,0166	—	+44,9	7,
„ (ungespundet)	3,48	4,35	6,02	0,24	—	—	1,0170	—	+45,8	7,
Aktien-Brauerei (1. Gährungsstadium)	—	—	9,96	0,27	0,089	—	—	—	+74°	7
„ „ (2. Gährungsstadium)	—	—	8,57	0,27	0,089	—	—	—	+63,4°	7
„ „ (3. Gährungsstadium)	—	—	7,20	0,26	0,086	—	—	—	+53,3	7
„ „ (4. Gährungsstadium)	—	—	6,50	0,26	0,088	—	—	—	+48,4	7
Berliner Weissbier	—	—	4,66	0,16	0,035	—	—	—	+41,8°	8
Hannov. Städtisches Weissbier	—	—	6,99	0,18	0,045	—	—	—	+53,8	7
Dorfbier (Ammenbier)	1,24	1,55	5,70	0,13	0,015	—	—	—	+36,4	6

C. Weigelt[1]) analysirte Biere aus Strassburg:

Laufende Nr.	In 100 Cubikcentimeter Bier gefunden:							Vergährungsgrad in Proc. des Extraktes der Würze	Auf 1 Gewichtstheil Alkohol entfallen Gewichtsth. Extrakt $\frac{A}{E}$	Vollmundigkeit
	Alkohol Gew.-Proc.	Extrakt	Zucker	Dextrin	Milchsäure	Asche	Phosphorsäure			
1	4,86	6,27	1,22	3,24	0,121	0,233	0,043	59,6	1,29	171,9
2	3,61	5,58	0,94	3,25	0,128	0,226	0,030	55,5	1,54	146,5
3	2,57	6,46	1,25	3,80	0,133	0,232	0,046	43,6	2,51	163,3
4	3,92	6,67	1,47	3,61	0,129	0,222	0,032	53,0	1,70	174,2
5	3,80	6,16	1,24	3,17	0,128	0,270	0,017	54,3	1,62	175,4
6	3,90	6,37	1,31	3,62	0,160	0,224	0,043	54,0	1,63	168,7
7	4,90	7,10	1,30	4,28	0,187	0,240	0,043	56,6	1,45	187,5
8	3,97	6,40	1,28	3,58	0,155	0,224	0,042	54,6	1,61	172,3
9	4,86	6,28	1,17	3,23	0,153	0,239	0,027	59,7	1,29	167,1
10	3,89	6,57	1,25	3,87	0,147	0,231	0,049	53,1	1,69	184,3
11	4,96	6,64	1,13	4,06	0,133	0,232	0,049	58,6	1,34	184,0
12	4,27	6,28	1,24	3,50	0,157	0,220	0,047	56,5	1,47	173,0
13	3,15	5,54	1,06	3,01	0,112	0,212	0,034	52,5	1,76	152,7
14	4,70	7,03	1,24	4,10	0,171	0,258	0,048	55,9	1,50	186,7
15	4,41	6,71	1,28	3,58	0,133	0,227	0,045	55,6	1,52	180,9
16	4,68	6,39	1,17	3,75	0,144	0,230	0,045	58,2	1,38	182,0
17	3,70	6,68	1,54	3,55	0,117	0,220	0,034	51,6	1,81	166,0
18	4,15	6,99	1,45	3,84	0,147	0,228	0,044	53,1	1,68	182,0
19	2,73	6,76	1,28	4,30	0,121	0,209	0,038	43,9	2,47	162,1
20	4,63	6,10	1,22	3,24	0,182	0,263	0,061	59,1	1,31	182,0
21	4,53	6,51	1,26	3,20	0,153	0,272	0,061	57,0	1,43	171,5
22	4,62	6,21	1,16	3,19	0,151	0,272	0,060	58,6	1,34	181,3
23	4,70	5,75	1,01	3,28	0,183	0,226	0,054	60,9	1,22	157,0
24	4,43	5,86	0,99	3,50	0,175	0,222	0,034	59,1	1,32	166,4
25	3,29	7,23	1,25	3,95	0,130	0,226	0,038	47,4	2,20	134,0
26	3,87	5,67	1,06	3,13	0,146	0,230	0,037	56,8	1,46	164,0
27	3,91	6,32	1,16	3,69	0,128	0,213	0,038	54,3	1,62	172,6
28	4,24	5,55	0,98	3,21	0,171	0,244	0,052	59,5	1,30	182,0
29	4,76	5,99	1,08	3,31	0,137	0,234	0,057	60,4	1,05	176,0

Halenke[2]) analysirte Biere aus Speyer:

1) C. Weigelt, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 11 p. 350.
2) Halenke, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 15 p. 416.

Laufende Nr.	Name des Bierbrauers	Bezeichnung des Bieres	Spec. Gewicht	Alkohol Gew.-Proc.	Alkohol Volum-Proc.	Extrakt. Proc.	Asche. Proc.	Wasser. Proc.	Ursprüngliche Concentr. der Würze in Proc.	Vergährungsgrad	Vollmundigkeit	Entnahme der Probe
	A. *Sommerbiere.*											1878
1	Welz	Schenkbier	1,017	4,7	5,9	6,41	0,26	88,89	15,35	58,3	—	13. Ap
2	Schwartz	„	1,020	4,8	6,0	7,27	0,25	87,93	16,35	55,6	—	„ „
3	Leibner	„	1,021	4,4	5,5	7,55	0,29	88,05	15,89	52,5	—	„ „
4	Villmann	„	1,019	4,6	5,8	7,41	0,31	87,99	16,12	54,1	—	15. „
5	Hartmann	„	1,018	4,5	5,6	6,77	0,24	88,93	14,97	54,8	—	„ „
6	Schirmer Jean	„	1,018	4,3	5,4	6,70	0,24	89,00	14,90	55,1	—	„ „
7	Möser	„	1,018	3,3	4,2	6,35	—	90,32	12,72	50,1	—	24. „
8	Hauser	„	—	4,5	5,6	7,78	0,24	87,72	16,29	52,3	—	„ „
9	Sick	„	1,018	4,3	5,4	6,68	0,22	89,92	14,88	55,1	—	„ „
10	Hummel Wwe.	„	1,017	5,0	6,3	6,59	0,25	88,41	16,06	59,0	—	6. M
11	Schwesinger Jak.	„	1,019	3,7	4,6	6,61	0,28	89,69	13,71	51,9	—	„ „
12	Schirmer Friedr.	„	1,016	4,5	5,6	5,78	0,29	89,72	14,39	59,9	—	„ „
13	Eberle	„	1,022	4,2	5,3	7,67	0,27	88,13	15,64	51,0	—	13. „
14	Schultz	„	1,021	4,8	6,0	7,95	0,26	87,25	16,99	53,2	—	„ „
15	Reisch Wwe.	„	1,015	4,4	5,5	6,04	0,27	89,56	14,45	58,2	—	„ „
16	Durst	„	1,013	3,4	4,3	5,24	0,18	91,36	11,83	55,7	—	17. „
17	Moos Heinr.	„	1,014	4,3	5,4	5,65	0,28	90,05	13,89	59,3	—	„ „
18	Sick	Wienerbier	1,020	4,8	6,0	7,47	0,24	87,72	16,54	54,9	—	„ „
19	„	Exportbier	1,022	5,0	6,3	8,22	0,27	86,78	17,61	53,4	—	„ „
20	„	Lagerbier	1,016	4,6	5,8	6,55	0,23	88,85	15,30	57,2	—	„ „
21	„	„	1,017	4,9	6,1	6,43	0,24	88,67	15,73	59,2	—	„ „
22	„	Wienerbier	1,020	5,0	6,3	7,59	0,27	87,41	17,01	55,4	—	„ „
	B. *Winterbiere.* (Nach Einführung des Malzaufschlages.)											1879
23	Schirmer Jean	Schenkbier	1,018	4,3	5,4	6,66	0,28	89,04	14,86	55,2	174	17. J
24	Leibner	„	1,019	4,1	5,2	7,04	0,26	88,86	14,87	52,7	183	„ „
25	Hartmann	„	1,018	3,5	4,4	6,37	0,24	90,13	13,11	51,4	175	„ „
26	Weltz	„	1,018	3,8	4,8	6,82	0,26	89,38	14,10	51,7	167	18. „
27	Schwartz	„	1,019	3,7	4,7	7,26	0,22	89,04	14,33	49,3	180	„ „
28	Villmann	„	1,020	4,4	5,5	7,10	0,31	88,50	15,46	54,1	186	„ „
29	Sick	„	1,020	3,6	4,6	8,24	0,23	88,16	15,09	45,4	205	20. „
30	Hauser	„	1,019	4,1	5,2	7,29	0,27	88,61	15,10	51,7	188	„ „
31	Möser	„	1,014	3,8	4,8	5,34	0,25	90,86	12,68	57,9	163	„ „
32	Schirmer Friedr.	„	1,010	3,3	4,2	4,22	0,25	92,48	10,66	60,4	146	21. „
33	Schwesinger Jak.	„	1,015	3,5	4,4	5,64	0,26	90,86	12,40	54,6	151	„ „
34	Sick	Wienerbier	1,021	4,0	5,0	7,50	0,25	88,50	15,12	50,4	200	„ „
35	Schultz	Schenkbier	1,021	4,1	5,2	7,66	0,24	88,24	15,45	50,4	173	22. „
36	Eberle	„	0,016	3,4	4,3	5,95	0,22	90,65	12,51	52,4	151	„ „
37	Pöhn	„	1,015	3,7	4,6	5,74	0,31	90,56	12,87	55,4	161	„ „
38	Schultz	Wienerbier	1,023	4,3	5,4	8,26	0,24	87,44	16,39	49,6	200	23. „
39	Moos	Schenkbier	1,021	4,2	5,3	7,42	0,25	88,38	15,41	51,9	182	„ „
40	Hummel	„	1,018	3,8	4,7	6,43	0,25	89,47	14,01	52,0	179	„ „
41	Sick	Exportbier	1,025	4,3	5,4	8,64	0,26	87,06	16,95	49,1	183	24. „
42	„	Schenkbier	1,017	4,2	5,3	7,07	0,23	88,73	15,07	53,7	183	25. „
43	Schultz	Bockbier	1,025	3,6	4,5	8,54	0,28	87,86	15,38	44,5	—	26. „

B. C. Niederstadt[1]) veröffentlichte eine Anzahl von Analysen von Exportbieren:

	Specifisches Gewicht bei 15° Celsius	In 100 Th. entkohlensäuerten Bieres sind enthalten		Procente		
		Procente		organ. Substanz	Aschensalze	Phosphorsäure
		Alkohol	Extrakt	im Extrakt		
Teufelsbrücker Bierbrauerei	1,0118	6,05 Vol.-Proc. 4,84 Gew.- „	4,554	4,3166	0,2374	0,071
Anton Dreher, Wien	1,0133	4,1 Vol.- „ 3,28 Gew.- „	5,366	5,170	0,1960	0,058
Anton Dreher, Steinbruch (Budapest)	1,020	4,65 Vol.- „ 3,27 Gew.- „	5,646	5,4378	0,2082	0,087
Porter, Barclay, Perkins & Comp.	1,0187	9,10 Vol.- „ 7,34 Gew.- „	7,573	7,033	0,540	0,162
Hastedt, Harburg	—	5,35 Vol.- „ 4,28 Gew.- „	5,483	5,244	0,239	0,089
Helles Marienthaler Bier, Hamburg	1,012	4,90 Vol.- „ 3,92 Gew.- „	5,670	5,445	0,225	0,069
Dunkles Marienthaler Bier, Hamburg	1,029	5,92 Vol.- „ 4,74 Gew.- „	7,06	6,7892	0,2708	0,110
Brauerei der Gastwirthe, Borgfelde	1,0154	5,20 Vol.- „ 4,16 Gew.- „	5,496	5,234	0,262	0,036
Brauerei zu Bergedorf	—	5,75 Vol.- „ 4,60 Gew.- „	5,251	5,0296	0,2214	0,058
Bosselmann, Niedernstrasse	1,0196	5,14 Vol.- „ 4,12 Gew.- „	4,786	4,5694	0,2166	—
Bosselmann, Grimm'sche Brauerei	1,043	1,70 Vol.- „ 1,36 Gew.- „	4,238	4,028	0,210	0,031
Gebhard'sches Bier, Erlangen	1,0201	5,80 Vol.- „ 4,64 Gew.- „	6,838	6,595	0,2430	0,069
Henninger & Söhne, Frankfurt a. M.	1,0137	5,28 Vol.- „ 4,66 Gew.- „	5,274	5,010	0,264	0,084
Uelzener Bier (von Hongkong zurück 1876)	1,010	5,40 Vol.- „ 4,32 Gew.- „	4,761	4,505	0,256	0,087
Uelzener Bier (Export)	1,015	5,50 Vol.- „ 4,40 Gew.- „	5,257	4,963	0,294	0,096
Kieler Doppelbier	1,0190	5,16 Vol.- „ 4,14 Gew.- „	5,524	5,3224	0,1986	0,072
Berliner Weissbier, Nölting	1,0142	2,74 Vol.- „ 2,20 Gew.- „	6,64	6,4570	0,184	0,044
Waldschlösschen, Dresden	1,0173	6,63 Vol.- „ 5,33 Gew.- „	6,392	6,1306	0,2614	0,1012

1) B. C. Niederstadt, Allgemeine Zeitschrift f. Bierbrauerei und Malzfabrikation 1879 VII Nr. 10 p. 258—260.

	Specifisches Gewicht bei 15° Celsius	In 100 Th. entkohlensäuerten Bieres sind enthalten		Procente		
		Procente		organ. Substanz	Aschensalze	Phosphorsäure
		Alkohol	Extrakt	im Extrakt		
Strassburger Bier	—	6,52 Vol.-Proc. 5,23 Gew.- „	6,313	6,046	0,267	0,100
Mumme, Braunschweig	1,2368	2,90 Vol.- „ 2,32 Gew.- „	56,986	55,398	1,388	0,509
Kopperhold, Hamburg, Lagerbier	1,013	5,80 Vol.- „ 4,62 Gew.- „	5,231	4,985	0,246	0,086
Kopperhold, Export-Lagerbier	1,0135	5,75 Vol.- „ 4,60 Gew.- „	5,521	5,280	0,244	0,069
Kopperhold, Doppelbier	1,0138	6,60 Vol.- „ 5,30 Gew.- „	6,285	5,969	0,316	0,109
St. Pauli-Aktien-Bierbrauerei Hamburg	—	4,90 Vol.- „ 3,92 Gew.- „	5,794	5,493	0,301	0,042
E. Niclaus, Erlanger Exportbier	1,0182	6,00 Vol.- „ 4,81 Gew.- „	6,367	6,0898	0,2772	0,104
Nürnberger Aktien-Brauerei (vorm. H. Henninger & Söhne)	—	5,62 Vol.- „ 4,50 Gew.- „	5,903	5,6739	0,2291	0,091
Bürgerl. Brauhaus Pilsen	1,010	4,14 Vol.- „ 3,32 Gew.- „	4,757	4,566	0,191	0,047

Louis Janke[1]) (in Bremen) untersuchte 11 Biersorten:

Laufende Nr.	Specif. Gewicht bei 15° C.	Alkohol in Gewichts-Proc.	Extrakt in Proc.	Asche in Proc.	Phosphorsäure in Proc.	*Bemerkungen.*
1	1,1650	1,60	38,05	0,655	0,268	Bremer „Seefahrtsbier“.
2	1,0120	4,93	5,73	0,199	0,073	Exportbier aus der Nähe von Bremen.
3	1,0200	5,13	7,19	0,239	0,096	Erlanger Exportbier.
4	1,0190	4,50	6,09	0,199	0,072	Grevener Bier.
5	1,0110	5,05	5,37	0,236	0,062	Hilder Bier.
6	1,0160	4,93	6,07	0,215	0,080	Streitberger Bier.
7	1,0210	4,40	6,60	0,251	0,076	Nürnberger Exportbier, dunkelbraun.
8	1,0180	5,74	7,10	0,347	0,080	Culmbacher do.
9	1,0170	4,85	5,51	0,225	0,061	Aus einer Bremer Brauerei.
10	1,0169	4,60	5,75	0,211	0,072	do. do. do.
11	—	5,13	9,64	0,277	0,061	Münchener Salvatorbier (März 1879).

1) Beilage zu den Veröffentlichungen des Kaiserl. Deutschen Gesundheitsamtes 1879 Nr. 21.

R. Lawrence und C. W. Reilly[1]) haben die beiden jetzt am meisten consumirten englischen Biere, das *Burton-Ale* und den *Dublin-Porter* untersucht, das erstere aus den Brauereien von Bass und von Allsopp in Burton on Trent, letzteren in den drei Sorten, die Arthur Guinness & Sohn fabriciren. Bestimmt wurde das spec. Gew., der Extraktgehalt, die Phosphorsäure, die Proteïnsubstanzen, der Alkohol und die Essigsäure. Die Phosphorsäure wurde mit Uranlösung titrirt. Die Proteïnsubstanzen wurden nach der Will und Varrentrapp'schen Methode bestimmt und unter Annahme eines Stickstoffgehaltes von 15,92 Proc. berechnet.

	Biersorte	Spec. Gewicht	In 1 Liter sind enthalten Gramm				
			Extrakt	Proteïn v. 15,92 Proc. N.	Phosphorsäure	Alkohol	Essigsäure
Ale von Burton on Trent	Bass's Ale	1,0138	69,673	4,754 4,858	0,277	62,532 62,282 62,472	1,368 1,371
	Allsopp's Ale	1,0144	44,366	4,667 4,516	0,262	63,889 63,394 64,642	2,399 2,397
Porter aus Dublin	Foreign Double Stout (Exportbier)	1,0116	62,398	8,188 7,841	1,756	73,157	3,734 3,648
	Double Stout	—	72,298	6,212 6,022	1,585	66,237	1,987 2,097
	Guinness's Single Stout	1,12438	54,759	4,265 4,516	1,221 1,139 1,180	50,419	2,298 2,284

Nach den vorstehenden Analysen treten die hohen Phosphorsäuregehalte der Dubliner Biere gegenüber den in Burton-Ale gefundenen Phosphorsäuremengen auffallend hervor. Die Phosphorsäure beträgt bei den ersteren das 5—7fache der letzteren, annähernd auf gleiche Extraktmengen gerechnet. —

In der letzten Zeit ist die öffentliche Aufmerksamkeit wiederholt auf die Bierpressionen gelenkt worden, die Apparate, mittelst deren das Bier aus dem Keller in das Schenklokal hinauf gedrückt wird. Dieselben bestehen in der Regel aus einer Luftpumpe und einem Kessel, welcher durch erstere mit zusammengepresster Luft gefüllt wird (neuerdings wird auch der Druck des Wassers der Wasserleitung zu diesem Zweck benutzt); aus dem Kessel strömt die Luft in das gut verschlossene Fass und drückt stark auf das Bier, das dann in

1) R. Lawrence und C. W. Reilly, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 1 p. 23.

einer am Boden des Fasses endigenden Röhre von Kautschuk, Blei oder Zinn aufsteigt und nach Oeffnen eines Hahnes im Wirthszimmer zum Ausfliessen gebracht werden kann [1]). Es ist nun vielfach beobachtet worden, dass die Röhren nicht rein gehalten wurden und dass unreine Luft zum Aufheben des Bieres benutzt wurde; das Bier musste dadurch in seinem Geschmack entschieden verschlechtert werden, ja man erklärt es an manchen Orten für verdorben und verbot demzufolge das ganze Verfahren der Bierpressionen als ein gesundheitsschädliches (z. B. in Würzburg, d. Red.). Dieses Verbot gab dem Karlsruher Orts-Gesundheitsrath Veranlassung, über die Beschaffenheit der Bierpressionen in Karlsruhe Erhebungen zu machen und die gesundheitliche Seite der erwähnten Einrichtung gleichfalls zu prüfen. Diese Untersuchungen führten zu folgendem Resultat. Die Bierpressionen können nicht als unbedingt gesundheitsgefährlich bezeichnet werden, sie sind aber bei unrichtiger Benutzung wohl im Stande, dem Biere ekelerregende und gesundheitsschädliche Substanzen zuzuführen. Es ist daher zwar nicht zu empfehlen, das vollständige Verbot des Gebrauchs solcher Einrichtungen zu beantragen, doch würde es zweckmässig sein, die Reinlichkeit bei der Handhabung der Pressionen durch folgende Anordnungen zu sichern: 1) Die Luft, welche auf das Bier gepresst wird, muss ausserhalb des Hauses an einem vor Staub und unangenehmen Ausdünstungen gesicherten Orte geschöpft werden. 2) Zwischen dem Druckkessel und dem Bierfass ist ein Zwischenapparat einzuschalten, welcher etwa zurücktretendes Bier vor dem Eintritt in den Druckkessel schützt. Dieser Apparat muss leicht von in ihn gerathenem Biere gereinigt werden können. 3) Die mit Bier in Berührung kommenden Theile der ganzen Einrichtung müssen möglichst oft mit Wasser gründlich ausgespült werden; allwöchentlich einmal ist eine Reinigung dieser Theile des Apparates mit Sodalauge vorzunehmen. —

Die für die wirthschaftlichen Entwickelungsverhältnisse der Biererzeugung in Deutschland überaus wichtigen Besteuerungs- und Tarifirungsfragen des Bieres, welche im Jahre 1879 zu interessanten Debatten in den Kammern der Abgeordneten in Bayern Veranlassung gab, sind in ausgezeichneter Weise durch O. Holzner's sachkundige und gewandte Feder commentirt worden [2]).

Literatur über Bierbereitung.

1) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen (Der bayerische Bierbrauer). Unter Mitwirkung der angesehensten Theoretiker und Praktiker herausgegeben von Carl Lintner.

---

1) Häufig trifft man anstatt obiger Luftbierpressionen sogenannte *Conservatoren mit Kohlensäuredruck*, in welchen die erforderliche Kohlensäure aus Natriumbicarbonat und Salzsäure im Apparat selbst erzeugt wird. D. Red.

2) Zeitschrift für das ges. Brauwesen 1879 Nr. 20 p. 485; 21 p. 528 und 532.

2. Jahrgang. 1879. Verlag von Rud. Oldenbourg in München.

Auch im Jahre 1879 brachte die angesehene Zeitschrift, ihrer Tendenz treu, eine grössere Anzahl von Originalabhandlungen aus dem Gesammtgebiete der Brauerei.

2) Allgemeine Zeitschrift für Bierbrauerei und Malzfabrikation. Technisch wissenschaftliches Fachblatt. Unter Mitwirkung der tüchtigsten Fachmänner herausgegeben von Franz Fassbender. Wien 1879. VII. Jahrgang.

3) H. v. d. Planitz, Geschichte des Bieres (das Bier und seine Bereitung einst und jetzt). München 1879. R. Oldenbourg.

Eine Separatausgabe einer vorzüglichen Abhandlung des Verf.'s in der Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 1 p. 13; 2 p. 45; 4 p. 98; 5 p. 150; 6 p. 186; 7 p. 216; 8 p. 260; 9 p. 297. (Nachträgliche Notizen über die Geschichte des Bieres bringt J. B. P. in der Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 19 p. 469; 21 p. 517.)

4) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet. Udgive ved Laboratoriets Bestyrelse. Andet Hefte. Kjöbenhavn 1879.

Das *zweite* Heft der Mittheilungen aus dem Laboratorium der Brauerei Carlsberg bei Kopenhagen (vergl. Jahresbericht 1878 p. 957) enthält eine Anzahl werthvoller Originalarbeiten aus den Gebieten der Gährungschemie und Pflanzenphysiologie.

5) Jul. Cartuyvels et Ch. Stammer, Traité complet théorique et pratique de la fabrication de la bière et du malt. Bruxelles et Liége 1879.

6) Alois Schwarz, Die Bierbrauerei auf der Pariser Weltausstellung des Jahres 1878. Brünn 1879. Knauthe.

D. *Spiritusfabrikation* (incl. *Hefenerzeugung*).

Dubrunfaut[1]) kommt von Neuem und immer wieder auf sein Maltin[2]) und dessen Verhältniss zur Diastase zurück, wobei er in etwas gereiztem Tone Prioritätsrechte in Anspruch nimmt, die ihm unseres Wissens noch von Niemandem bestritten worden sind. Was den Werth des Maltin für die Praxis der Spiritusfabrikation betrifft, so hat 1871 bereits V. Griessmayer[3]) sich dahin geäussert, dass das Maltin niemals zur Verwendung gelangen werde und bezeichnet gegenüber Dubrunfaut's übertriebenen Behauptungen bezüglich der saccharificirenden Wirkung „das Maltin als eine Diastase platonischer Art". —

1) Dubrunfaut, Monit. scientif. 1879 Nr. 455 p. 1194—1200; Chemic. News 1879 XL Nr. 1041 p. 227.
2) Jahresbericht 1868 p. 550.
3) Jahresbericht 1871 p. 563.

M. Baswitz[1]) hat seine wichtigen Arbeiten über die Diastase[2]) fortgesetzt. Die früheren Versuche hatten zu der Annahme geführt, dass Kohlensäure der Saccharifikation von Stärkekleister (durch Malzauszug) Vorschub leistet. (Hatten ja bekanntlich Bachet und Savalle[3]) gezeigt, dass Kohlensäure allein Stärke in Dextrin und Zucker überführe[4]). d. Red.) 1. *Wirkung der Kohlensäure auf Diastase.* Die früheren Versuche waren mit durchaus normaler Kartoffelstärke angestellt worden. Erneute Versuche, zu welchen verschiedene, äusserlich nicht von einander unterscheidbare Kartoffelstärkesorten des Handels benutzt wurden, ergaben jedoch das überraschende Resultat, dass diese sich ganz verschieden gegen Diastase und Kohlensäure verhalten. Während aus den einen bei Fernhaltung aller Kohlensäure nur Spuren von Zucker durch Malzauszug gebildet werden (Tab. A. Vers. 1), geht bei anderen, und zwar den meisten, die Verzuckerung gleich gut vor sich, ob man der Kohlensäure den Zutritt gestattet oder nicht (Tab. A. Vers. 2 und 3), wieder andere zeigen ein zwischen diesen beiden Extremen liegendes Verhalten (Tab. A. Vers. 4). Je eine Sorte Mais-, Reis- und Weizenstärke wurden gleichfalls auf das Verhalten gegen Kohlensäure untersucht (Tab. A. Vers. 5 u. 6). Die beiden ersteren lieferten ohne diese nur Spuren von Zucker. Die günstige Wirkung der Kohlensäure auf die Verzuckerung in vielen Fällen liess die industrielle Verwerthung dieser Thatsache möglich erscheinen. In dieser Hinsicht gemachte Versuche (Tab. A. Vers. 7 u. 8) ergaben jedoch, dass weder auf die Verzuckerung von geriebenen Kartoffeln noch auf die von geschrotenem Roggen Kohlensäure irgend welche Wirkung übte. Mit und ohne Zutritt der Kohlensäure wurden stets gleiche Mengen von Zucker erhalten. Es führte dies zu der Vermuthung, dass in den betreffenden Früchten ein die Kohlensäure beim Verzuckerungsprocess vertretender Körper vorhanden und dass dieser es sei, der, in mangelhaft ausgewaschenen Stärkesorten des Handels in Spuren zurückgeblieben, die Verzuckerung derselben auch ohne Gegenwart von Kohlensäure ermögliche. In der That gelang es, solche Stärke, welche durch Malzauszug allein nicht, wol aber in Gegenwart von Kohlensäure verzuckert wurde, auch in *Abwesenheit* der Kohlensäure durch Malzauszug zu verzuckern, wenn etwas Roggen- oder Gerstenschrotauszug hinzugefügt wurde (Tab. A. Vers. 9 u. 10). Dieser Auszug vertrat also die Kohlensäure vollständig, enthielt demnach einen wie diese

---

1) M. Baswitz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1827; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 21 p. 321; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 12 p. 900.

2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 962 (ausführlich in Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1878 p. 199).

3) Jahresbericht 1878 p. 958.

4) Baswitz führt (Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 p. 322) an, dass das den Herren Bachet und Savalle ertheilte Patent wieder verfallen sei, was deutlich für seine Untauglichkeit spreche.

Tabelle A.

1. Nr. der Versuchsreihe	2. Dauer des Versuchs Min.	3. Temperatur °C.	4. ob mit oder ohne Kohlensäure	5. Beim Versuch gebildete Maltose Grm.	6. 100 Th. Stärketrockensubstanz gaben Maltose Th.	7. 1 Th. Malz gab Maltose Th.	8. Bemerkungen
1	100	45	+	0,963	46,3	38,5	Zu Vers. 1—6 incl. je 2,5 Grm. Stärke angewendet. Vers. 1—4a incl. mit Kartoffelstärke, verschiedene Sorten. Nur 4 und 4a dieselbe Sorte.
	100	45	—	Spuren Zucker			
2	135	45	+	1,129	54,8	45,16	
	135	45	—	1,129	54,8	45,16	
3	135	45	+	1,290	63,5	51,6	
	135	45	—	1,243	61,2	49,7	
4	135	45	+	1,290	?	51,6	Wassergehalt der Stärke nicht bestimmt.
	135	45	—	0,888	?	35,5	
4a	100	45	+	1,021	?	40,8	dasselbe Malz
	100	45	—	0,866	?	34,6	
5	100	45	+	0,844	39,6	33,8	Maisstärke.
	100	45	—	Spuren Zucker			do.
6	100	45	+	0,927	41,5	37,1	Reisstärke.
	100	45	—	Spuren Zucker			do.
7	120	45	+	1,183	52,6	47,3	Angewendet 12,5 Grm. geriebene Kartoffeln. Stärkegehalt derselben nicht bestimmt, für die Berechnung in Col. 6 zu 18 Proc. angenommen.
	120	45	—	1,226	54,5	49,0	
8	240	45	+	1,300	50,9	52,0	Angewendet 4 Grm. Roggen von 63,8 Proc. Stärkegehalt.
	240	45	—	1,320	51,7	52,8	do.
9	90	45	—	0,678	32,6	27,1	Mit Hinzufügung v. je 20 Cubikcentim. Auszug von 10 Grm. Roggenschrot à 200 Cubikcentim. — mit Diastase
	90	45	—	Spuren Zucker			ohne Diastase
	90	45	+	0,912	43,8	36,5	ohne Roggenzusatz. Versuch 9—10 mit je mit 2,5 Grm. Kartoffel-Stärke
10	150	45	—	1,144	55,0	45,8	mit je 20 Cubikcent. Gerstenschrotextr. von 10 Grm. à 200 Cubikcentim. — mit Diastase
	150	45	—	Spuren Zucker			ohne Diastase

wirkenden Körper. Dabei wurde ausdrücklich festgestellt, dass die betreffenden Auszüge für sich, ohne Malz, nicht im Stande waren, die Stärke zu verzuckern. Es wurden unter sonst gleichen Umständen gebildet: durch Malz und Kohlensäure 43,8 Th. Maltose; durch Malz und Roggenmehlauszug (ohne Kohlensäure) 32,6 Th. Maltose aus 100 Th. trockener Stärke; durch Malz ohne Kohlensäure sowie ohne Roggenmehlauszug nur Spuren von Zucker. Ebenso bildete der Gerstenmehlauszug ohne Kohlensäure mit Malz und derselben Stärkesorte: 55 Th. Maltose. Hiernach scheint es, dass der die Kohlensäure ver-

tretende Körper bei der Verwandlung der Gerste in Malz unlöslich oder aber zerstört wird. War in der ohne Kohlensäure verzuckerbaren Stärke ein erste vertretender Körper, so lag es nahe, ihn durch Auswaschen aus der Stärke zu entfernen. Ausgewaschene Stärke wurde jedoch eben so gut durch Malz ohne Kohlensäure verzuckert, wie die nicht gewaschene. Es lässt sich nun annehmen, dass der fragliche Körper beim Trocknen der Stärke in Wasser unlöslich wird, hierfür spricht auch sein Vorkommen im Gerstenmehlauszug, während er im angewandten Darrmalze fehlt. Aus Vorstehendem folgt, dass eine Mitwirkung der Kohlensäure beim Maischprocesse der Brennerei und Brauerei nicht anzunehmen ist und dass Versuche mit Einleitung von Kohlensäure in den Vormaischbottich, wie solche von verschiedenen Seiten beabsichtigt und wol auch angestellt sind, irgend welches Resultat nicht versprechen. Trotz den Verschiedenheiten der Stärkesorten in ihrem Verhalten gegen Kohlensäure scheint die Beeinflussung ihrer Verzuckerung durch Temperatur, Druck, Concentration doch den gleichen Gesetzen zu unterliegen. Wenigstens konnten bei den folgenden Versuchen, die theils mit gegen Kohlensäure empfindlicher, theils mit sich anders verhaltender Stärke angestellt wurden, Differenzen nicht wahrgenommen werden. Alle Versuche sind, auch wo die Natur der angewandten Stärke dies nicht erheischte, im Kohlensäurestrom angestellt worden.

2. *Einfluss des Drucks.* Bei allen seinen Versuchen hatte der Verf. regelmässig eine Minderausbeute an Zucker zu verzeichnen gehabt, wenn die Kohlensäure durch die Flüssigkeiten von einer Verzuckerungsflasche in die andere steigen musste, wenn also ein Ueberdruck in diesen Flaschen vorhanden war. Eine höhere Ausbeute an Zucker trat ein, sobald die Kohlensäure über den Flüssigkeitsspiegel strich, wenn also kein Druck in den Gefässen herrscht. Verf. sprach auf Grund dieser Thatsache die Vermuthung aus, dass Druck die Verzuckerung behindere. Direkte Versuche, mit und ohne einen Ueberdruck von 6 Centim. Quecksilbersäule im Kohlensäurestrom ausgeführt, haben nun ergeben, dass einem derartigen Druck seine Wirkung auf Verzuckerung zuzuschreiben ist (Tab. B. Vers. 1 u. 2). Dagegen hat sich die merkwürdige und noch unerklärliche Thatsache bestätigt, dass weniger Zucker gebildet wird, wenn man die Kohlensäure durch, als wenn man sie über die (auch hier mit Kohlensäure gesättigte) Flüssigkeit leitet (Tab. B. Vers. 3 u. 4). Verf. hebt hervor, dass die zu diesen Versuchen benutzte Stärke solche war, welche ohne Kohlensäure nur unbedeutend verzuckert werden konnte. Die Frage, ob sehr hoher Druck nicht die Verzuckerung beeinflusse, wird durch die angezogenen Versuche selbstverständlich nicht berührt.

3. *Einfluss der Temperatur.* Aus zahlreichen Versuchen (Tab. C. Vers. 1—6) geht die Thatsache hervor, dass die günstigste Temperatur für die Wirkung der Diastase nicht, wie bisher allgemein angenommen, bei 60° C., sondern zwischen 45 und 55° C. in der Nähe von 50° C.

Tabelle B.

1. Nr. der Versuchsreihe	2. Dauer des Versuchs Min.	3. Temperatur °C.	4. Ueberdruck in Centim. Quecksilber	5. Aus 2,5 Grm. Stärke erhaltene Maltose Grm.	6. 100 Th. Stärketrockensubstanz gaben Maltose Th.	7. 1 Th. Malz gab Maltose Th.	8. Bemerkungen
1	300	50	6	1,075	52,2	43,0	
	300	50	—	1,008	48,9	40,3	
2	60	50	6	0,413	20,0	16,5	
	60	50	—	0,423	20,5	16,9	
3	60	45	—	0,488	23,4	19,5	Kohlensäure durchgeleitet
	60	45	—	0,543	26,1	21,7	" übergeleitet
4	240	45	—	0,912	42,3	36,5	" durchgeleitet
	240	45	—	1,226	58,9	50,0	" übergeleitet
	360	45	—	0,964	46,3	38,6	" durchgeleitet
	360	45	—	1,341	64,5	53,6	" übergeleitet

liegt. Bei dieser Temperatur, dem Optimum für die Wirkung der Diastase, wird in der kürzesten Zeit die grösste Menge von Zucker gebildet. Geht man über diese Grenze nach oben hinaus, so geht die Zuckerbildung langsamer vor sich und bleibt bei niederen Mengen stehen. So ist in Vers. 1 Tabelle C. bei 50° in 80 Minuten schon mehr als doppelt soviel Zucker gebildet wie bei 62,5° in 75 Minuten; während bei 50° C. die Zuckerbildung nach 80 Minuten noch rüstig weiter schreitet, ist sie bei 62,5° nach dieser Zeit schon fast beendet, denn nach 375 Minuten hat sich der Zucker nur noch um 1,25 Proc. vermehrt. Dasselbe ergiebt sich, wenn man die Temperaturen 50 und 55° (Tab. C. Vers. 4 und 5) mit einander vergleicht, nur dass die Erhöhung der Temperatur auf 55° weit weniger schädlich wirkte, als die auf 62,5°. Auch die Erhöhung der Temperatur von 55° auf 60° (Tab. C. Vers. 6) ist noch von keiner sehr intensiven Schädigung der Diastase begleitet. Der Sprung tritt erst ein bei 62,5° und zeigt sich vollendet bei 65° C. Hier (Tab. C. Vers. 6) werden nur noch sehr geringe Mengen von Zucker, durch Titrirung nicht mehr festzustellen, gebildet; doch zeigt sich der Kleister auch hier vollständig verflüssigt. Bei unter 50° C. liegenden Temperaturen geht die Zuckerbildung ebenfalls langsamer vor sich als bei dem Optimum. So sind in 120 Minuten bei 50° (Tab. C. Vers. 2) schon 41, bei 37,5° erst 34,7 Th. Zucker gebildet. Dagegen bleibt hier die Wirkung des Ferments nicht auf diesen niedrigen Stadien stehen; nach 300 Minuten zeigt sich bei 37,5° dieselbe Menge Zucker gebildet wie bei 50°. Dasselbe ergiebt Versuch 4 und 5 Tab. C. für 50° und 45°. Bei unter dem Optimum liegenden

Tabelle C.

1. Nr. der Versuchsreihe	2. Versuchsdauer Min.	3. Temperatur °C.	4. Aus 2,5 Grm. Stärke gebildete Maltose Grm.	5. 100 Th. Stärke-Trockensubstanz gaben Maltose Th.	6. 1 Theil Malz gab Maltose Th.
1	80	62,5	0,253	12,05	10,12
	80	50	0,584	27,8	23,4
	375	62,5	0,277	13,2	11,08
	375	50	1,267	60,3	50,7
2	120	50	0,866	41,2	34,6
	120	37,5	0,728	34,7	29,1
	300	50	1,063	50,6	42,5
	300	37,5	1,088	51,8	43,5
3	60	37,5	0,335	15,95	13,4
	60	21	0,149	7,1	5,9
	390	37,5	1,123	53,48	44,9
	390	21	0,636	30,3	25,4
4	60	55	0,413	20,05	16,5
	60	50	0,503	24,40	20,1
	60	45	0,410	19,9	16,4
5	300	55	0,782	37,9	31,3
	300	50	1,056	51,2	42,2
	300	45	1,063	51,6	42,5
6	60	65	Geringe Mengen Zucker, nicht zu titriren		
	60	60	0,425	20,2	17,0
	60	55	0,556	26,5	22,2

Temperaturen wird also dieselbe Menge Zucker gebildet wie bei diesem, nur geht die Zuckerbildung um so langsamer vor sich, je weiter die Verzuckerungstemperatur vom Optimum entfernt ist. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass auch in Versuch 3 Tab. C. bei 21° C. dieselbe Menge Zucker gebildet worden wäre wie bei 37,5°, wenn man den Versuch entsprechend länger fortgesetzt hätte. Derselbe lehrt, dass auch bei gewöhnlicher Stubentemperatur die Wirkung der Diastase eine verhältnissmässig energische ist. Daraus, namentlich aus dem Stehenbleiben der Verzuckerung auf niedrigen Stufen bei Temperaturen über 50° C. geht deutlich hervor, dass die Diastase bei diesen Temperaturen Zerstörung erleidet. Dieselbe geht langsam vor sich zwischen 50—60, rasch zwischen 60 und 65° C. Unter 50° C. bleibt die Diastase intakt, doch wirkt sie desto langsamer, je weiter man sich von diesem Optimum entfernt. Die einfachste Erklärung für die angezogenen Thatsachen ist die Märcker'sche Hypothese (1878), dass im Gerstenmalzauszug mehrere Fermente neben einander vorhanden sind, von denen das eine „die Diastase im engeren Sinne" vielleicht bei 60—65° zerstört wird,

während die anderen, vorherrschend Dextrin aus Stärke bildenden, höheren Temperaturen Stand halten und dabei diejenigen Umsetzungen vollführen, welche von O'Sullivan (1876), Märcker (1877) und neuerdings auch von Herzfeld (p. 684) des Näheren studirt sind. Die hier erwähnten Versuche bestätigen übrigens die schon früher constatirte Thatsache, dass ein bestimmtes Quantum Diastase unter gegebenen Verhältnissen auch nur eine bestimmte Menge Zucker aus Stärke zu bilden vermag. Aus den Versuchen geht ferner hervor, dass bei allen bisher üblichen Maischverfahren, auch da, wo man die Temperatur auf 60° C. herabgesetzt hat, eine theilweise Zerstörung der Diastase stattfindet. Es fragt sich nun, wie kann man diese Zerstörung, welche nach dem Gesagten erst bei 50° C. ihr Ende erreicht, auf ein Minimum beschränken. Dazu ist es nöthig, das Wesen des Maischaktes ins Auge zu fassen. Derselbe soll

α) Bei Maischung noch nicht verkleisterter Materialien, wie von Getreide- und Malzschrot die Verkleisterung und Verzuckerung;

β) bei Maischung gedämpfter oder gekochter Materialien nur die Verzuckerung der Stärke bewirken.

Im ersteren Fall ist es daher nöthig, die Rohmaterialien auf die Verkleisterungstemperatur, welche immer über 50° C. und auch wol über 60° C. liegt, zu erwärmen und so lange auf dieser zu erhalten, als noch eine Lösung von Extraktbestandtheilen, also eine Zunahme der Saccharometeranzeige stattfindet. Eine Hinzufügung von Malz ist aber nöthig, um die Masse soweit zu verflüssigen, dass sie vom Rührwerk bewältigt werden kann, und daher lässt sich eine Einbusse an Diastase beim Maischprocess überhaupt gar nicht vermeiden. Zu dieser Verflüssigung ist aber nur eine sehr geringe Menge von Malz erforderlich, schon aus dem Grunde, weil die verflüssigende Eigenschaft des Malzes, die Dextrinbildung, erst bei 80° gestört wird, durch Verbrühen des Malzes also nicht leidet. Trotzdem ist eine Erhöhung der Temperatur über 60° C. zu vermeiden, weil sie eine Coagulirung des Eiweisses zur Folge hat. Ist die Masse vielleicht durch ein Viertel des Malzes gelöst, so kühle man, nach der Angabe des Verf.'s, auf 55° C. und lasse, unter Hinzugabe des Malzrestes, die eigentliche Verzuckerung bei dieser Temperatur bewirken. Auf 50° C. herabzugehen würde sich nur da empfehlen, wo man, wie in der Presshefenfabrikation, Säurebildung nicht zu scheuen hat. Sollte die Malzstärke hierbei nicht genügend zur Lösung gelangen, so könnte man von den letzten drei Vierteln des Malzes einen Auszug anfertigen und zur Verzuckerung verwenden, den Rückstand aber mit den übrigen Maischmaterialien der höheren Temperatur aussetzen, wie dies ähnlich schon F. Schuster[1]) empfohlen hat. Bei Anwendung gedämpfter oder gekochter Materialien kann man die Dauer der Einwirkung von 60° C. noch mehr abkürzen, da hier dieser höheren Temperatur nur die Verflüssigung der Masse zur Bear-

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 p. 32.



beitung durch das Maischwerk, nicht aber die eigentliche Verkleisterung zufällt. Im Grossen ausgeführte Versuche führen vielleicht dazu, die Malzmenge auf das zur Verzuckerung und für die Nachgährung nöthige Maass zu beschränken, für die Ernährung der Hefen aber an billigere Ersatzstoffe, z. B. Malzkeime zu denken.

4. *Der Einfluss der Concentration* der Diastase konnte nur innerhalb enger Grenzen studirt werden. Erhöht man die Stärkemenge, oder vermindert die Diastase so, dass ein erheblicher Theil der Stärke nach dem Versuche noch unverzuckert bleibt, so wird die Zuckerbestimmung sowol durch Maass- wie Gewichtsanalyse unmöglich. Nimmt man aber wenig Stärke oder viel Malzauszug, so ist nach Beendigung des Versuchs häufig bereits das überhaupt mögliche Maximum an Zucker gebildet und auch hier der Versuch resultatlos. Vier Versuche ergaben, dass bei einseitiger Vermehrung der Stärke (Tab. D. Vers. 1 und 2) die Menge des überhaupt gebildeten Zuckers sinkt, dagegen die vom einzelnen Malztheilchen oder Fermentmolekül gebildete Menge steigt. Vermehrt man die Diastase einseitig, so scheint das Umgekehrte der Fall zu sein (Tab. D. Vers. 3, 4 und 5); eine Ausnahme macht Vers. 5 Tab. D, wo 1 Theil Malz überall gleich viel Zucker gebildet hat. Wie die Versuche zeigen, wachsen die Zuckermengen nicht proportional den Diastasemengen, doch rücken sie der Proportionalität nahe, wenn die Versuchsdauer eine kürzere ist (Vers. 3 Tab. D.).

Tabelle D.

1. Nr. der Versuchsreihe	2. Dauer des Versuchs Min.	3. Temperatur °C.	4. Angewandte Stärke Grm.	5. Angewandter Malzauszug Cubikcm.	6. Erhalten Maltose aus Stärke Grm.	7. 100 Th. Stärketrockensubstanz gaben Maltose Th.	8. 1 Theil Malz gab Maltose Th.	9. Bemerkungen
1	60	50	2	5	0,305	18,5	12,2	
	60	50	4	5	0,413	12,5	16,5	
	300	50	2	5	0,728	44,1	29,1	
	300	50	4	5	0,870	26,3	34,8	
2	60	50	2	5	0,551	33,1	22,0	
	60	50	2,5	5	0,584	28,1	23,4	
	60	50	3	5	0,612	24,5	24,5	
3	60	50	5	5	0,604	14,5	24,2	Wegen des Kleisters nur ungenau zu titriren
	60	50	5	10	1,062	25,5	21,2	
4	300	50	5	5	1,922	46,1	76,9	
	300	50	5	10	2,751	66,1	55,0	
5	300	50	3	4,5	1,206	48,2	53,6	
	300	50	3	5	1,353	54,1	54,1	
	300	50	3	5,5	1,464	58,6	53,2	

5. *Verhalten verschiedener Stärkesorten gegen Diastase.* Dieselbe Sorte Malz bildet aus verschiedenen Kartoffelstärkesorten (Tab. E. Vers. 1, 2, 3; Tab. A. Vers. 2, 3, 4, 4 a.) des Handels in der Regel ziemlich gleiche Mengen an Zucker. Mais- (Tab. A. Vers. 5) und Reisstärke (Tab. A. Vers. 6) haben etwas weniger, geriebene Kartoffeln (Tab. A. Vers. 7) und Roggenmehl (Tab. A. Vers. 8) eben so viel Zucker als die in ihnen enthaltene Stärke (Durchschnittskartoffelstärke als Norm betrachtet) gegeben haben würde.

Tabelle E.

1. Nr. der Versuchsreihe	2. Dauer des Versuchs Min.	3. Temperatur °C.	4. Aus 2,5 Grm. Stärke entstand Maltose Grm.	5. 100 Th. Stärketrockensubstanz gaben Maltose Th.	6. 1 Theil Malz gab Maltose Th.	7. Bemerkungen
1	300	50	1,240	60,2	49,6	dasselbe Malz, verschiedene Sorten Kartoffelstärke
2	300	50	0,699	34,0	28,0	
3	300	50	1,167	56,1	22,4	
4	60	50	0,588	28,2	23,5	dieselbe Stärke, verschiedene Sorten Gerstendarrmalz
5	60	50	0,641	30,8	25,6	
6	60	50	0,648	31,1	25,9	

6. *Verhalten verschiedener Malzsorten.* Mehrere Grünmalzsorten wurden bei 40—45° gedarrt, gemahlen, gesiebt und zur Verzuckerung gleicher Mengen derselben Stärke verwandt, doch konnten wesentliche Unterschiede im Diastasegehalte nicht aufgefunden werden (Tab. E. Vers. 4, 5, 6). Auch Roggenmalz muss nach vielen Versuchen für eben so reich an Diastase betrachtet werden als Gerstenmalz. Die Lösung der wichtigen Frage, ob beim Darren des Malzes ein Verlust an Diastase stattfindet, wurde von dem Verf. in folgender Weise versucht. Grünmalz wurde mit der Scheere zerkleinert, eine Durchschnittsprobe von 25 Grm. mit Wasser zu 1 Liter verrieben. 50 Cubikcentim. dieser Flüssigkeit wurden auf $^1/_4$ Liter gebracht, davon 5 Cubikcentim. wie gewöhnlich zur Verzuckerung von 2,5 Grm. Stärke benutzt. 1 Pfd. desselben Grünmalzes wurde bei 40 bis 45° R. gedarrt und ergab 312 Grm., also 62,4 Proc. Darrmalz. Dies wurde wie gewöhnlich gemahlen und gesiebt, eine Portion von 5 Grm. mit 1 Liter Wasser durchgeschüttelt und filtrirt. 5 Cubikcentim. davon dienten zur Verzuckerung von 2,5 Grm. derselben Stärke. Nach einer Stunde hatten gebildet:

α) 5 Cubikcentimeter Grünmalzauszug = 0,025 Grm. Grünmalz geben 0,372 Grm. Maltose, 1 Th. Grünmalz also 14,88 Th. Maltose.

β) 5 Cubikcentimeter Darrmalzauszug = 0,025 Grm. Darrmalz geben 0,561 Grm. Maltose, 1 Th. Darrmalz also 21,44 Th. Maltose.

Berechnet man, welche Menge von Maltose sich hätte bilden müssen, wenn keine Diastase beim Darren verloren gegangen wäre, so ergiebt sich, dass beim Darren des Malzes bis 45° R. eine Einbusse an Diastase nicht stattfindet. Es steht dies im Einklang mit der bei Fermenten neuerdings vielfach beobachteten Thatsache, dass sie trocken viel stärkere Hitzegrade überdauern können als in Lösung. Durch den letzten Versuch wollte der Verf. zeigen, welcher praktischen Anwendungen die oben benutzte Methode fähig, und dass sie, weiter ausgebildet, vielleicht berufen ist, die Reib-, Brech- und Nagelproben beim Malze zu ersetzen. Dass es mit ihrer Hülfe ausführbar ist, das Wachsthum der Diastase während der Keimung zu verfolgen und den noch so dunklen Malzbildungsprocess aufzuklären, bedürfe keiner weiteren Auseinandersetzung. —

E. Delarue & Co.[1]) (in Paris) erhielten ein Patent (E. P. Nr. 647 v. 15. Febr. 1878) auf ein Verfahren der Saccharifikation von Stärkemehl. Sie verwenden hierzu nicht Mineralsäuren (Schwefelsäure), wobei die Zuckerlösung immer Sulfate zurückbehält und die zur Reinigung benutzte Thierkohle in kurzer Zeit grosse Mengen Gyps aufnimmt, sondern sie wenden Pflanzensäuren an. Die Reaktion geht in geschlossenen Gefässen vor sich und die Temperatur muss höher als bei Anwendung von Mineralsäuren sein. Die Vortheile des Verfahrens bestehen vorzüglich in der Farblosigkeit des Syrups und der Abwesenheit jedes schlechten Geschmacks, der durch Nebenreaktionen der starken Mineralsäuren verursacht wird. Weinsäure und Oxalsäure geben die besten Resultate. Von letzterer sind nur etwa $^3/_{1000}$ vom Gewicht des Stärkemehls erforderlich. Bei einer Temperatur von 140° ist die Umwandlung von Kartoffelstärke in 45 Minuten nach Anwendung des Drucks vollendet. Ungefähr 20 Minuten sind erforderlich die Stärke mit Wasser zu vermischen und in den Apparat zu bringen, welcher 100 Kilogrm. trocknes Stärkemehl zu halten vermag, weitere 15 Minuten zur Hervorbringung des Drucks und 45 Minuten für die Verzuckerung, so dass das ganze Verfahren 80 Minuten beansprucht. F. M. Bachet und F. D. Savalle in Paris benutzten Kohlensäure bei 60° und unter Druck um die Verzuckerung von Stärkemehl auszuführen[2]). Jacquelain beobachtete bereits Zuckerbildung, wenn Stärkemehl mit seinem Gewicht Wasser und 3—5 Tausendstel Oxalsäure 2 Stunden auf 130° erhitzt wird. R. Wagner hob vor mehr als 20 Jahren schon[3]) die Anwendbarkeit der Oxalsäure hervor. „Warum wendet man zur Umwandlung der Stärke in Zucker nicht Oxalsäure an, welche äusserst kräftig einwirkt und durch Kalk vollständig aus der Zuckerlösung entfernt werden kann? Aus dem oxalsauren Kalk lässt sich ja leicht wieder die Oxalsäure ausscheiden. Die

1) E. Delarue und Co., Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 309; Chem. Industrie 1879 p. 86.

2) Jahresbericht 1878 p. 958.

3) Jahresbericht 1858 p. 327.

Verzuckerung der Stärke wird befördert, wenn man die Stärke auflöslich zu machen, d. h. möglichst schnell in Dextrin überzuführen sucht; man erreicht dies, indem man die Schwefelsäure oder Oxalsäure mit etwas Salpetersäure versetzt."

H. Paucksch[1]) (in Landsberg) liess sich einen Universalmaischapparat (allem Anschein nach der aussichtsvollste unter den in neuester Zeit aufgetretenen Maischapparaten) patentiren (D. R. P. Nr. 891), welcher die Funktion hat, die zuvor gedämpften Rohstoffe zu zerkleinern und mit dem ebenfalls im Apparat zerriebenen Malze zu mischen. Der wesentliche Bestandtheil (Fig. 68 bis 73) ist ein eigenthümlich geformtes Flügelrad *a*, welches bei Verarbeitung von vorwiegend Roggen wie in Fig. 68 gestaltet ist, während bei Verarbeitung von Mais, Kartoffeln und dergleichen dasselbe die Form Fig. 69 erhält. Die Flügelflächen dieses auf der Welle *c* festgekeilten und mittelst der Riemenscheibe *d* (Fig. 70) in schnelle Drehung (nach Richtung der Pfeile) zu versetzenden Rades stehen schräg zur Drehungsebene und sind auf den Kanten *bb* mit reibeartigen Vertiefungen versehen. Das in den Büchsen *h* zur Lagerung der Welle *c* dienende Gestell *e* ist durch die Platte *r* fest mit dem aus der gusseisernen Schale *s* und dem schmiedeeisernen Aufsatz *t* bestehenden Bottich verbunden. Zur Stützung der Welle *c* in vertikaler Richtung dient das auf der unteren Büchse *h* mittelst Schraubengewinde hoch und tief zu stellende Spurlager *i*. Die in der Platte *r* eingelassene Stopfbüchse *g* (Fig. 68) lässt einerseits keine Maische aus dem Bottich und andererseits auch keine Verunreinigung der Maische durch die Schmiere zu, welche den Lagerbüchsen *h* durch den Kanal bezieh. Rohr *v* zugeführt wird. Auf dem oberen Ende der Welle *c* befindet sich eine conische Haube *k* mit aufgeschraubter Oese *l*. Das Flügelrad *a* wird von einem feststehenden Flügelkranze *m* umgeben, dessen Schaufeln umgekehrt gekrümmt sind als die des Flügelrades, wie in dem Grundriss Fig. 71 zu sehen, welcher für beide Arten Flügelräder gilt und worin die strichpunktirten Schaufeln dem feststehenden Flügelkranze *m* und die punktirten Schaufeln dem rotirenden Flügelrade *a* angehören. Die Schaufeln des feststehenden Kranzes haben ebenfalls eine geneigte Lage, gleich denen des Flügelrades, wie aus den nach den Cylinderschnitten *I* und *II* (Fig. 72 u. 73) abgewickelten Durchschnitten zu ersehen ist. Die Schaufeln des feststehenden Flügelkranzes sind mit der Deckplatte *n*, dem Ringe *o* und den sechs Stegen *p* zusammenhängend gegossen, so dass an dem äusseren Umfange eben so viele grosse Oeffnungen als Stege vorhanden sind. Durch Schrauben wird der versenkte Kranz *o* und mit demselben der ganze äussere Schaufelkranz festgehalten. Durch das Heben und Senken der Welle *c* mittelst der Schraubenspur *i* kann der Zwischenraum an den Mahlflächen bei *b* beliebig vergrössert und verkleinert werden, so

1) H. Paucksch, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1878 p. 10; 1879 p. 150; Dingl. Journ. 232 p. 64.

dass man es in der Hand hat, die Maische beliebig fein zu mahlen und die etwaige Abnutzung der Mahlflächen auszugleichen. Die Riemenscheibe *d* hindert bei dem Heben und Senken der stehenden Welle nicht, denn dieselbe ist nur mittelst einer Feder auf der Welle *c* befestigt. Der Apparat wird bis zur Linie *xy* (Fig. 70) mit Wasser gefüllt

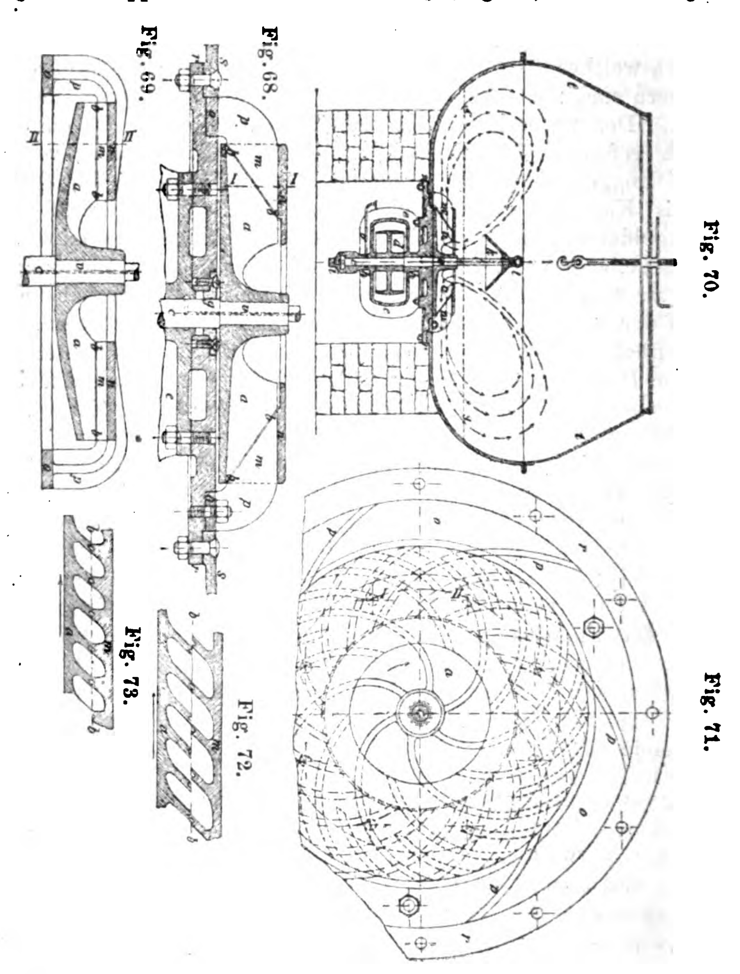


Fig. 68. Fig. 69. Fig. 70. Fig. 71. Fig. 72. Fig. 73.

und die Welle *c* mit Flügelrad *a* und Haube *k* mit etwa 400 Umdrehungen in der Minute in Bewegung gesetzt. Hierdurch wird das Wasser in der Richtung der Pfeile in Umlauf gebracht, so dass dasselbe längs der Nabe in das Flügelrad tritt, in schnelle Umdrehung versetzt und an dem Umfange des feststehenden Ringes heftig in den Bottich zurückgetrieben wird. Das allmälig zugeführte Malz tritt nun

mit dem Wasser längs der Nabe in das Rad, verlässt dasselbe am Umfange, gelangt wieder in das Rad u. s. f., bis es völlig zerkleinert ist. Hierauf wird die gedämpfte Masse auf die Spitze der conischen Haube *k* geleitet, durch Centrifugalkraft aber gleichmässig nach dem Rande des Bottichs geschleudert und von hier dem Zerkleinerungsapparat zugeführt, so dass Mischung und Zerkleinerung gleichzeitig erreicht werden. Später wurde dem Flügelrad noch eine andere verbesserte Construktion gegeben [1]). —

Einen Maisch- und Kühlapparat liess sich R. Glogner [2]) (in Arnswalde) patentiren (D. R. P. Nr. 2143). Die Kühlung der gedämpften Masse wird in einem rechteckigen Behälter *b* (Fig. 74 u. 75) erreicht, durch den eine zweigängige Schraube von flachem Gewinde gelegt ist, deren Mutter in der Mitte der sogenannten Kühltasche *K* sich befindet. Dieselbe enthält, wie der Querschnitt Fig. 75 zeigt, 428 Röhren von 26 Millim. Durchmesser und 105 Millim. Länge, welche von Wasser umspült werden; die Maische wird gezwungen, durch dieselben hindurchzugehen, sich dadurch abzukühlen und zu mischen. Am Ende des Apparates befindet sich eine Maschine (Fig. 76 und 77), bestehend aus zwei Schnecken mit vorwärtsgehendem Rechts- und Links-

Fig. 74.

gewinde, durch welche die Maische einer äusserst gründlichen Zerkleinerung unterworfen wird. Ein Rohr am Ende der Schnecken führt die Maische wieder in den Apparat zurück, so dass eine continuirliche Zerkleinerung und Abkühlung stattfindet. Fig. 74 zeigt die Kühltasche *K*, wie sie einen Stab *p*, welcher sich in einer Stopfbüchse bewegt, nach rechts drückt; hierdurch wird der mit *p* verbundene Ausrücker *a* ebenfalls nach rechts hingeschoben und hierdurch ein Gleiten des

1) Vergl. Delbrück, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 p. 151.
2) R. Glogner, Dingl. Journ. 1879 232 p. 67.

Riemens *r* von der festen Scheibe über eine lose Scheibe nach der Leerscheibe bewirkt. Die Tasche *K* ist hierdurch gezwungen, eine entgegengesetzte Bewegung, d. h. nach links, zu vollführen; dieses wechselseitige Dahingleiten wird durch ein Räderwendelgetriebe von sechs Rädern (Fig. 74) in bekannter Weise bewirkt. Ein Stillstand der Tasche *K* wird durch die Hand mittelst des Griffes *a* erzielt, wodurch der Riemen *r* auf die lose Mittelscheibe gelegt wird. Die Führungen

Fig. 75.

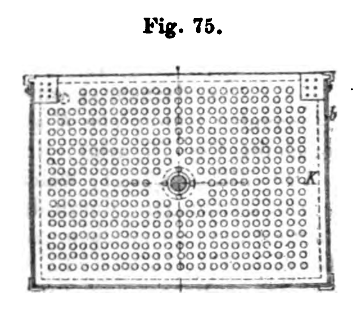


Fig. 76.

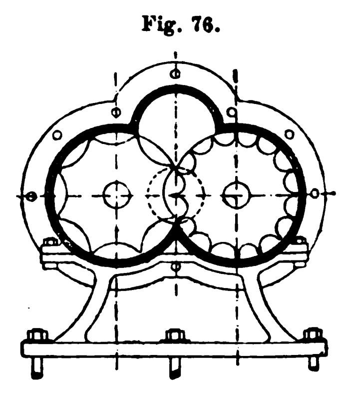
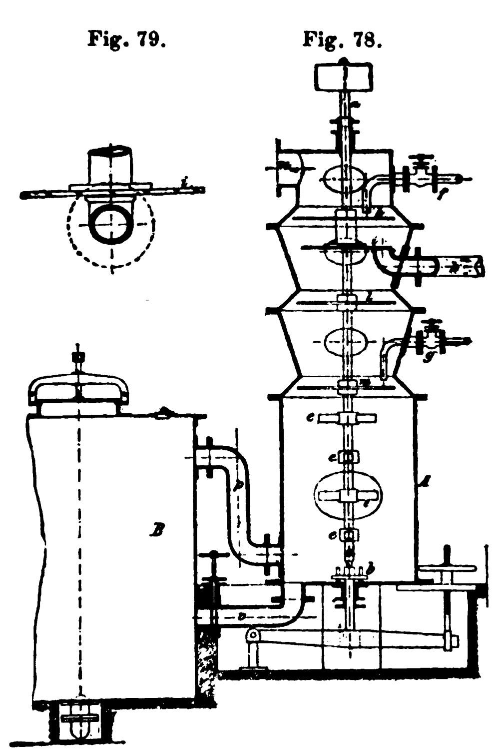


Fig. 77.

an den Seiten halten die Tasche in senkrechter Richtung und verhindern ein Seitwärtsbiegen derselben. Fig. 76 und 77 zeigen den Querschnitt und Längsschnitt der Mahlvorrichtung. Der bei *s* an die Breitseite des Behälters *b* festgeschraubte Doppelcylinder *c* enthält im Innern zwei mit gewundenen Riefen versehene Walzen *v* und *w*; erstere laufen am Eintritt der Maische in den Doppelcylinder auf 2 bis 3 Centim. in eine Achttheilung der Windungen aus. Da die Windungen bei *w* nach links gehen, bei *v* dagegen nach rechts sich um die Walze drehen, so können die Walzen vollkommen zusammen eingreifen und dadurch sich gegenseitig in Bewegung erhalten. Dadurch wird die Maische durch Oeffnungen an dem einen Ende in die Walzen hineingezogen, hier gehörig zerkleinert und dann durch das Rohr *x* am anderen Ende durch ein Knie nach unten rückwärts gebogen dem Behälter *b* wieder zugeführt, so dass die Maische fortwährend bewegt wird. Ob sich dieser complicirte Mechanismus in der Praxis bewähren wird, sei dahingestellt. —

F. Pampe[1]) (in Berlin) nahm ein Patent auf einen Maischapparat. In der Mitte des gusseisernen Zerkleinerungsapparates A (Fig. 78) befindet sich die 240 Umdrehungen in der Minute machende Welle a, welche durch das Stelllager b auf und nieder gestellt werden kann. Die abwechselnd aus zwei Henze'schen Dämpfern kommende Masse tritt bei k unter die Scheibe i, welche ringsum mit Schlitzen in radialer Richtung versehen ist (Fig. 79). Dieselben sind auf der einen Seite nach unten abgeschärft, so dass eine Schneide entsteht, auf der anderen nach oben mit einer geringen Abschrägung versehen, wodurch die Kartoffelmasse besser vor die Schneide gedrückt wird. Die zerkleinerte Masse wird an die Wandungen des Apparates geworfen, gelangt auf die glatten gusseisernen Scheiben l, m und wird hier mit dem aus g zugeführten Malz gemischt. Die vier eisernen Arme e vollenden die Mischung. Nun tritt die Maische durch das Rohr p in den Verzuckerungsraum B, um von hier aus ununterbrochen abgepumpt zu werden. Das untere Rohr v wird nur benutzt, wenn A völlig geleert werden soll; oben führt das Rohr f etwa erforderliches kaltes Wasser zu. Durch m werden die entwickelten Dämpfe abgesaugt; die oberste Scheibe h verhindert hierbei das Mitreissen von Maische. —

Fig. 79. Fig. 78.



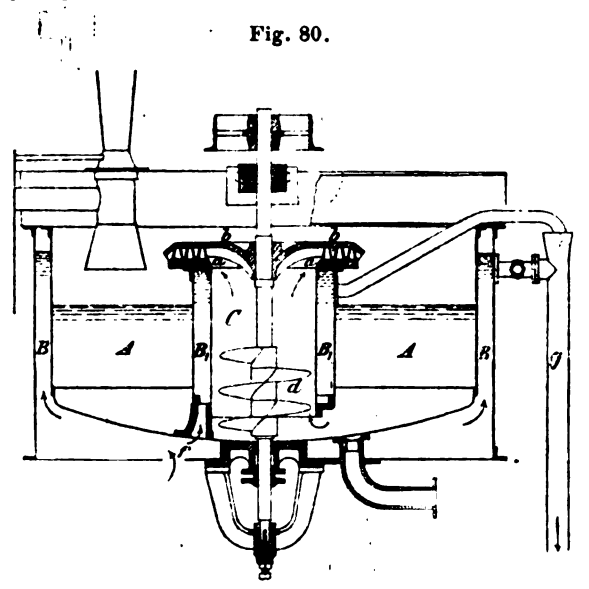
Gebrüder Sachsenberg[2]) (in Rosslau) liessen sich einen Maischapparat patentiren (D. R. P. Nr. 3699). Auf dem Boden des mit einem Kühlmantel B (Fig. 80) versehenen cylindrischen Vormaischbottichs A ist mittelst dreier Füsse der ebenfalls mit Kühlmantel B_1

1) F. Pampe, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 11 p. 854; Chem. Zeit. 1879 Nr. 43 p. 629; Dingl. Journ. 232 p. 67; 234 p. 123.

2) Gebr. Sachsenberg, Dingl. Journ. 232 p. 243.

umgebene Cylinder C aufgeschraubt. Derselbe trägt die ringförmige Mahlscheibe a, über welcher der höher oder niedriger zu stellende Läufer b etwa 300 Umdrehungen macht. Durch die gleichzeitig bewegte Schraube d wird das Maischgut gehoben und der Mahlvorrichtung zugeführt. Das erforderliche Kühlwasser tritt durch die

Fig. 80.



Oeffnung f ein und fliesst durch das Rohr g wieder ab. — Auf eine Mais- und Kartoffel-Zerkleinerungsmaschine nahm W. Kränsel[1]) (in Schleppanowitz) ein Patent (D. R. P. Nr. 3701). Der Patentinhaber bringt an die Mündung des Henze'schen Dämpfers eine Zerkleinerungsvorrichtung an, die jedoch durch Maschinenkraft in Bewegung gesetzt wird. Dieselbe besteht aus dem kegelförmigen Mantel a (Fig. 81), welcher gleich dem Reiber b mit feinen Riefen versehen ist. Ausserdem befinden sich in dem an der Welle d befestigten Reiber noch sechs 25 Millim. tiefe und 40 Millim. breite schraubenförmige Riefen. Die aus dem Dämpfer durch die Oeffnung e eintretenden Kartoffeln werden in diese Riefen eingeblasen, von dem 200—250 Umdrehungen machenden Reiber erfasst und zerkleinert. Zur Reinigung des Apparates wird der Conus f abgeschraubt. Steine u. dgl. sollen angeblich keine Störungen veranlassen. — Einen Zerkleinerungsapparat liess sich C. Weichhardt[2]) (in Berlin) patentiren (D. R. P. Nr. 3488). In dem gusseisernen zweitheiligen Gehäuse a (Fig. 82—84) sitzt, ähnlich wie beim Carr'schen Desinte-

1) W. Kränsel, Dingl. Journ. 232 p. 243.
2) C. Weichhardt, Dingl. Journ. 232 p. 243.

grator, eine mit concentrischen Stiften besetzte Scheibe, deren Achse *c* in einer Hülse gelagert ist und durch eine Schraube *x* festgehalten

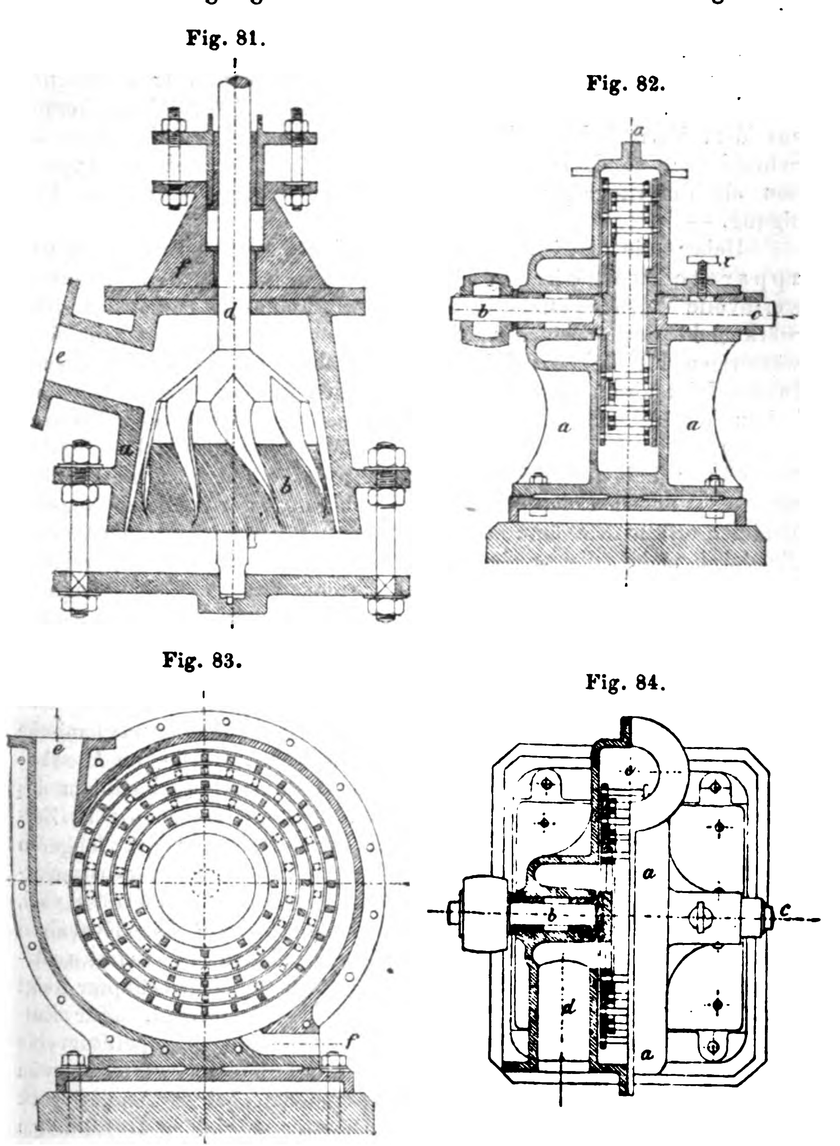


Fig. 81. Fig. 82. Fig. 83. Fig. 84.

wird. Eine zweite gleichfalls mit concentrischen Stiften versehene Scheibe wird mittelst der Welle *b* so in Umdrehung versetzt, dass die Stifte beider Scheiben dicht an einander vorbeistreifen. Die gedämpften

Kartoffeln oder Maiskörner treten durch das Rohr *d* (Fig. 84) in den Apparat, werden von dem ersten rotirenden Stiftenkranze erfasst, gegen die festsitzenden Stifte geschleudert, worauf sie der zweite rotirende Stiftenkranz erfasst u. s. f., so dass die Masse zerkleinert schliesslich aus der Oeffnung *e* heraustritt und in den Vormaischbottich zurückfliesst. Soll die Maische nach vollendeter Verzuckerung aus dem Vormaischbottich herausgeschafft werden, so löst man die Schraube *x*, so dass die zweite Scheibe mit rotirt und der Apparat nun als Centrifugalpumpe wirkt. Die Oeffnung *f* dient zur Reinigung. —

Ueber die Leistungsfähigkeit der neuen Dämpfapparate hat M. Märcker[1]) (unter Mitwirkung von M. Delbrück) werthvolle Versuche ausgeführt, denen wir Folgendes entnehmen. Das Stärkemehl der frischen Kartoffel schwimmt als Zellinhalt in einer wässerigen Flüssigkeit. Die aus pectinähnlichen Stoffen bestehende Intercellularsubstanz, welche die einzelnen Zellen verbindet, ist im kalten Wasser unlöslich, wird beim Kochen schwer, beim Erhitzen unter Hochdruck leicht in lösliche Stoffe übergeführt. Die Stärkemehlkörner haben bereits einen Theil des wässerigen Zellinhaltes aufgesaugt und in Folge dessen ihr Volum vergrössert. Beim längeren Erhitzen erfüllen sie dann als gleichförmige Masse die einzelnen Zellen, die durch mehr oder weniger vollständigere Lösung der Intercellularsubstanz grösstentheils von einander getrennt werden. (Die Originalabhandlung bringt eine Anzahl mikroskopischer Abbildungen der Zellen der gedämpften Kartoffeln.) Wenn auch schon in Form gedämpfter Stärke der Einwirkung der Diastase viel leichter zugänglich als ohne Anwendung von Druck, so ist doch die Zerkleinerung eine ungleich vollkommenere, wenn während des Dämpfens mechanische Hülfsmittel angewendet werden. So z. B. solche, welche im Hollefreund'schen Apparate bei 3 Atm. gedämpft waren, nachdem das Rührwerk 20 Minuten gearbeitet hatte. Ob die vollständigere Zerkleinerung der letzteren Proben dem Evacuiren oder der längeren Thätigkeit des Rührwerkes zuzuschreiben ist, lässt Märcker unentschieden, betont aber, dass eine so feine Zerkleinerung überflüssig sei, da die Kartoffelmasse aus dem Bohm'schen Apparate ohne Evacuiren ebenso leicht verzuckert wird als die Masse aus dem Hollefreund'schen Apparat. Kartoffelmasse aus dem Henze'schen Dämpfer zeigt die Zellen zwar getrennt, aber nur zum Theil gesprengt. Zur Entscheidung der Frage, ob bei dem Erhitzen auf hohe Temperatur eine Zerstörung von gährungsfähiger Substanz stattfindet, wurde eine im Hollefreund'schen Apparate $1^1/_2$ Stunden bei 2 Atm. Druck gedämpfte Kartoffelmasse untersucht. Dieselbe enthielt in 100 Theilen berechnet nach dem Stärkegehalt:

---

1) M. Märcker, Landwirthsch. Jahrbücher 1877 Supplem. p. 217—350; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 p. 93; Dingl. Journ. 232 p. 244.

Trockengehalt	19,50	
Darin Stärkemehl löslich und unlöslich .	15,44	
In Wasser waren löslich	9,90	
Davon Mineralstoffe		0,73
Proteïnstoffe		0,86
Zucker		1,96
Lösliche Stärke (oder Dextrin)		4,73
Sonstige Stoffe (Pectin, Pflanzensäure) . .		1,62
		9,90

Die hauptsächlichste, durch das Dämpfen bei höherer Temperatur hervorgebrachte Veränderung besteht somit darin, dass gewisse Mengen von Stärkemehl löslich geworden sind; denn während rohe Kartoffeln weder lösliche Stärke, noch Dextrin enthielten, waren in den gedämpften Kartoffeln der vorstehenden Analyse 4,73 Proc. lösliche Stärke oder Dextrin enthalten. Wenn ausserdem eine nachtheilige Zersetzung durch Zerstörung von gährungsfähigem Material eingetreten wäre, so würde sich dieselbe aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine Vermehrung der in Wasser löslichen, nichtzuckerartigen Verbindungen (Caramelisirung) angezeigt haben. Abgesehen davon, dass eine solche an einer Braunfärbung des Wasserextraktes zu erkennen gewesen wäre — welche in dem vorliegenden Falle nicht stattgefunden hatte — war aber eine wesentliche Vermehrung derartiger Stoffe ausgeschlossen, weil von denselben nur 1,62 Proc. vorhanden waren, eine Menge, wie sie in normalen eingedämpften Kartoffeln auch vorkommt. Die Frage, ob bei der höheren Temperatur Stoffe gelöst oder gebildet werden, welche das gährungsfähige Material vermehren, ist noch unentschieden. Besonders wichtig sind die Versuche über die Aufschliessung des Stärkemehles der Maischmaterialien nach den verschiedenen Verfahren. Zunächst ergaben 15 Einzelversuche in 6 verschiedenen Brennereien, dass nach dem alten Verfahren bei Anwendung guter Kartoffeln bei guter Aufschliessung bis zu 5, bei mittlerer 7,5 und bei schlechter bis zu 10 Proc. der Gesammtstärke unaufgeschlossen bleiben. Nach dem Hollefreund'schen Verfahren blieben bei 18 Versuchen in 5 verschiedenen Brennereien von normalen Kartoffeln 2,7—4,1, im Mittel 3,3 Proc. der Gesammtstärke unaufgeschlossen, bei trockenfaulen Kartoffeln 6,1—8,3, im Mittel 7,1. Nach Bohm wurden unter Anwendung gesunder Kartoffeln 3,5—4,5, im Mittel 3,9 und nach Henze 3,1 bis 6,0, im Mittel 4,6 Proc. der Gesammtstärke nicht aufgeschlossen. Mit dem Apparat von Ellenberger blieben unaufgeschlossen von guten Kartoffeln 2,73, von trockenfaulen 3,33 Proc. der Gesammtstärke; für schlechte Kartoffeln sind demnach derartige Mahlvorrichtungen besonders wirksam, auch wenn sie nach dem Dämpfen verwendet werden. Da eine Nachaufschliessung während der Gährung nicht stattfindet, sondern die Stärkemengen, welche beim Vormaischprocess nicht aufgeschlossen wurden, für die Alkoholgewinnung verloren sind, so ergiebt sich eine Ersparniss bei Ausübung der neuen Verfahren gegen das alte Verfahren bei:

	gutem	mittlerem	schlechtem
	Betrieb des alten Verfahrens		
Hollefreund . . .	1,7	4,2	6,7 Proc.
Bohm	1,1	3,6	6,1 „
Henze	0,4	2,9	5,4 „
Ellenberger . . .	3,2	5,7	8,2 „

Bei Versuchen mit geschrotenem Mais blieben im Hollefreund'schen Apparat 8,5—9,1 Proc. Gesammtstärke unaufgeschlossen, mit dem Apparat von Lwowski 4,58 und von Ellenberger 5,58 Proc. Nach neueren Versuchen allerdings erreichte der Ellenberger'sche Apparat entschieden nicht mehr als der Hollefreund'sche, ja er blieb sogar hinter denselben um ein ganz Geringes zurück, so dass daraus zur Lösung der Stärke im Mais die Anwendung von mechanischen Zerkleinerungsvorrichtungen unnöthig ist; hier ist der einfachste Hochdruckapparat der beste, und dies ist ohne Zweifel der Henze'sche Apparat mit den kleinen Abänderungen, welche zur Verarbeitung von Mais nothwendig sind. Bezüglich der Vergährbarkeit der Maischen ergab sich aus den Versuchen, dass die Erhaltung der verzuckernden Kraft der Diastase während der Gährung und für die Erreichung befriedigender Alkoholerträge ist; jeder die Diastasewirkung störende Eingriff muss sorgfältig im Betriebe vermieden werden:

	Gesammtvergährung	Dextrin vergohren
Diastase nicht getödtet	90,2 Proc.	62,5 Proc.
„ durch Aufkochen getödtet .	76,7	10,3
„ „ Milchsäure „ .	73,8	0

Enthält 1 Liter Flüssigkeit mehr als 6 Grm. Milchsäure (oder 3° Oxymeter nach Lüdersdorff), so wirkt sie nachtheilig auf den vollständigen Verlauf der Gährung. Der Grund einer solchen Milchsäurebildung liegt meist in der Anwendung zu hoher Temperaturen (17—19°) beim Anstellen der Maische, sowie in mangelhafter Reinlichkeit. Folgende Zusammenstellung (s. S. 891) giebt einen Ueberblick über 26 Versuche in verschiedenen Brennereien zur Feststellung, wie grosse Mengen des eingemaischten Materials bei den verschiedenen Verfahren unvergohren bleiben. Danach ergeben sich für das alte Verfahren im Mittel 18,7 Proc. Stärke, für Hollefreund 6,9, für Bohm 7,2 und für Henze 7,0 Proc. Der Ellenberger'sche Apparat gab 4,6—6,6 Proc. unvergohrene Stärke.

Bezüglich der Reinlichkeit der Gährung ist daran zu erinnern, dass zunächst eine gewisse Menge der eingemaischten Stärke ungelöst und unaufgeschlossen zurückbleibt, ein anderer Theil sich der Gährung entzieht. Denkt man sich nun die Gährung ohne jede Störung und Verluste verlaufend, so müsste aus dieser vergohrenen Stärke- (bezieh. Zucker-) Menge die theoretische Alkoholausbeute erhalten werden. Dies geschieht aber nicht, sondern je nach der Art des Betriebes erhält man hierbei einen von der theoretischen Ausbeute mehr oder weniger entfernten wirklichen Ertrag. Unter Reinlichkeitsziffer der Gährung

	Brennereien	Stärke eingemaischt	Volum der Maische	Stärke auf 100 Liter Maische	Unvergohr. Stärke	Unvergohr. Stärke	Reinlichkeits-Coëfficient	1 Kilo Stärke giebt Alkohol
		Kilo	Liter	Kilo	Kilo	Proc.		Literproc.
Altes Verf.	Nedlitz I	691,7	3642	19,0	138,4	20,0	64,2	34,9
	„ II	676,2	3502	19,3	93,5	13,8	73,6	48,0
	„ III	648,7	3591	17,9	90,8	14,1	78,2	45,3
	Hohenziatz	622,6	3269	19,0	111,5	17,9	96,3	52,4
	Möckern	582,8	3255	17,9	161,6	27,9	86,3	40,5
Hollefreund	Trotha I	684,8	3864	17,7	44,9	6,6	87,7	53,7
	„ II	697,3	3866	18,0	45,3	6,5	87,7	55,0
	„ III	568,0	3356	16,9	44,4	7,8	87,7	53,1
	Zabitz I	689,7	3740	18,4	56,6	8,2	74,2	47,5
	„ II (Mais)	658,3	3906	16,9	59,4	9,0	81,7	48,1
	Salzmünde I	710,3	3958	17,9	46,2	6,5	72,4	45,2
	„ II	603,8	3914	15,4	39,3	6,5	75,3	48,9
	„ III	659,2	3885	17,0	41,4	6,3	74,8	48,8
	Trotha I, 8. Jan. 1873	823,5	3968	20,8	64,6	7,8	76,1	46,9
	„ II, 8. Jan. 1873	909,0	4107	22,1	69,9	7,7	73,6	46,5
	„ III, 12. Nov. 1873	582,5	3360	17,3	28,1	4,8	74,0	49,9
	„ März 1874	787,0	3941	20,0	49,2	6,1	—	—
	„ (Mais)	693,4	4099	16,9	49,4	7,1	97,9	58,8
	„ (Mais und Kartoffeln)	788,2	4047	19,5	43,9	5,6	82,2	50,8
Bohm	Kleinhof	332,2	2105	15,8	26,6	8,0	83,4	53,0
	Kötschau	313,7	1980	15,9	28,5	9,1	81,6	50,7
	Belgershain	592,8	3509	16,9	26,3	4,4	87,4	57,8
Henze	Otterwisch	342,1	1850	18,5	32,1	9,4	77,3	47,8
	Emersleben	628,8	3443	18,3	32,2	5,1	73,8	47,3
	Röderhof	757,2	3737	20,3	49,9	6,6	82,3	50,1

versteht nun M. Märcker die Zahl, welche ausdrückt, wie viel Procente des der Gährung anheimgefallenen Materials wirklich in der Richtung der reinen alkoholischen Gährung zersetzt wurden. Die Differenz gegen 100 ergiebt die Mengen, welche eine anderweitige Zersetzung erfuhren. Hierbei ist angenommen, dass die Zersetzung nach der Gleichung $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2\ C_2H_6O + 2\ CO_2$ verläuft. 1 Kil. Stärkemehl würde nach dieser Gleichung 71,7 Literprocent Alkohol geben müssen, welches dem Reinlichkeitscoëfficienten von 100 entsprechen würde. Erhielt man von 1 Kil. vergohrenen Stärkemehles nur 60 Literprocent Alkohol, so würde die Reinlichkeitsziffer der Gährung 83,7 gewesen sein. Die Reinlichkeitsziffer der Gährung wird dadurch erniedrigt, dass Hefe unter Sauerstoffaufnahme einen Theil des Zuckers direkt zu Kohlensäure oxydirt, dass während der Gährung Alkohol verdunstet, dass die Hefe einen gewissen Theil Zucker für sich in Anspruch nimmt, sowie durch Nebengährungen. Bedeutend können die Verluste durch Milchsäuregährung werden. So enthielten z. B. die 3642 Liter Maische des erwähnten ersten Versuches in Nedlitz nach der Vergährung nicht weniger als 38,2 Kilo Milchsäure, was

unter der Annahme, dass 1 Th. Zucker nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3$ 1 Th. Milchsäure entspricht, 5,5 Proc. Verlust an gährungsfähigem Material ergiebt. Der Verlust durch Essigsäuregährung betrug in zwei Versuchen 2,25 und 3,16 Proc. der Alkoholausbeute. Die Grösse des Verlustes durch Bildung von Aldehyd und Fuselöl konnte noch nicht festgestellt werden. Berücksichtigt man nur die Versuche mit Kartoffeln, so erhält man als Reinlichkeitsziffer für das alte Verfahren 79,7, für Hollefreund 78,9, für Bohm 84,1 und für Henze 77,8, so dass also 20 Proc. des Gährungsmaterials in anderer Richtung als zu Alkohol zersetzt wurde. Erheblich günstiger stellten sich die neueren Versuche, welche für Hollefreund 89,9 und für Ellenberger 90,4 ergaben. Jedenfalls sind die Verluste, welche durch Nebengährungen, Oxydation von Zucker und durch direkte Alkoholverdunstung entstehen, sehr bedeutend und grösser als alle übrigen Verluste in der Spiritusfabrikation. Zur Verminderung derselben müsste zunächst die Säurebildung möglichst eingeschränkt werden, was vielleicht durch Reinzüchtung von Hefe und durch Luftabschluss erreichbar ist. Auch Versuche über die Grösse der Verdunstung wären wünschenswerth. Bekanntlich giebt 1 Kilo Stärkemehl theoretisch 71,7 Literprocent Alkohol; da jedoch nach Pasteur nur 94 Proc. dieser Menge in Rechnung gezogen werden können, so ergeben sich als erreichbarer Maximalertrag nur 67,4 Literprocent für 1 Kilo Stärke. Die Zusammenstellung der Tabelle Seite 891 giebt aber im Mittel nur 45,3 Proc. für das alte Verfahren, 48,4 für Henze, 50,5 für Hollefreund und 53,8 für Bohm, so dass die neueren Verfahren etwa 10 Proc. mehr liefern als das alte. Von 100 Theilen gährungsfähigem Material gehen demnach bei der Spiritusfabrikation verloren:

	Altes Verf.	Hollefreund	Bohm	Henze
Durch mangelhafte Aufschliessung	7,5	3,3	3,9	4,6
Es bleiben unvergohren	11,5	6,9	7,2	7,0
	19,0	10,2	11,1	11,6
Es vergähren somit	81,0	89,8	88,9	88,4
Hiervon gehen durch Nebengährungen, Verdunstung u. s. w. verloren	16,4	18,9	14,1	19,6
Gesammtverlust	35,4	29,1	25,2	31,2
		Im Mittel 28,5 Proc.		

Die Ausbeute, nach dem alten Verfahren = 100 gesetzt, wird somit nach den neuen Verfahren 110,7. Dieser grösseren Alkoholausbeute der neuen Verfahren stehen allerdings die höheren Anlage- und Betriebskosten gegenüber. So erforderte z. B. der Hollefreund'sche Apparat in der Brennerei Trotha 24 Proc. Kohle mehr als das alte Verfahren, der Henze'sche Dämpfer nach W. Rimpau 23 Proc. Der Holländer des Ellenberger'schen Apparates gebrauchte bei einer Verarbeitung von 2500—3000 Kilo Kartoffel-

maischung die volle Kraft einer Maschine von 10 E. In den meisten Fällen dürften daher die Apparate vorzuziehen sein, welche keine oder doch nur geringe Maschinenkraft erfordern. —

A. v. Krzyzanowski[1]) hat mit der Lwowski'schen Maischmühle in Verbindung mit dem Henze'schen Dämpfer folgende Resultate erhalten:

Nummer	1	2	3	4	5	6
Zahl der Maischen	69	60	30	93	62	31
Kartoffeln für jede Maische . Kilo	2350	2350	2400	2400	2400	2400
Stärkegehalt derselben . . Proc.	20,4	20,4	20,4	21,0	21,0	21,0
Grünmalz zur Verzuckerung . Kilo	140,0	140,0	140,0	122,5	122,5	100,0
Stärkegehalt desselben . . Proc.	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Grünmalz zur Hefe . . . . Kilo	50,0	50,0	16,5	16,5	16,5	16,5
Stärkegehalt desselben . . Proc.	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0
Eingemaischte Stärke . . . Kilo	37,840	49,401		50,526	51,549	
Maischraum . . . . Liter	211,741	276,186		285,469	286,408	
Alkoholertrag . . . Literproc.	2,184,102	2,863,299		2,919,244	3,076,549	
„ . . . Vol.-Proc.	10,3	10,4		10,2	10,7	
Für 1 Kilo Stärke gewonnen Literpr.	57,7	58,0		57,8	59,7	
Stärke für 100 Liter Maischraum Kilo	17,9	17,9		17,7	18,0	
Unaufgeschlossene Stärke . Proc.	2,6	2,7		3,7	2,2	

In Nr. 6 (December 1877) waren theilweise trockenfaule Kartoffeln verwendet. Es wird noch hervorgehoben, dass ein Verbrühen des Malzes nur bei Fahrlässigkeit eintreten kann und dass 1 Liter Maische nach der Vergährung nur 1 Grm. Milchsäure enthielt. —

M. Delbrück[2]) berichtet über Versuche mit dem Paucksch'schen Maischapparat (vergl. Seite 881); danach ergaben 4 Maischen folgendes Resultat:

	Kartoffel		Kartoffel		Mais		Roggen	
	Kilo	Proc.	Kilo	Proc.	Kilo	Proc.	Kilo	Proc.
Unaufgeschlossen .	12,2	2,1	13,60	2,2	31,05	5,2	27,1	5,2
Zu Alkohol geworden	428,0	73,8	480,80	77,2	461,20	77,3	378,6	72,7
Unvergohren . . .	58,6	10,1	51,40	8,2	52,90	8,9	63,7	12,3
Unbestimmbar . .	80,8	13,9	77,12	12,4	51,32	8,6	50,9	9,8
Zusammen	579,6	99,9	622,92	100,0	596,47	100,0	520,3	100,0

Verglichen mit den Versuchen von Märcker blieben von der Gesammtstärke unaufgeschlossen:

1) A. v. Krzyzanowski, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1878 p. 98; Dingl. Journ. 232 p. 249.

2) M. Delbrück, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1878 p. 133; 1879 p. 150.

Mais ungeschroten mit Hochdruck nach Märcker	Hollefreund 7,5	Henze 5,9	Ellenberger 5,6	Lwowski 4,6	Paucksch 5,35 Proc.
Roggen nach Delbrück	Altes Verfahren 13,1	Henze nach Avenarius 6,3	Henze mit Zusatz von SO_3 7,3		Paucksch 5,35 Proc.

Danach empfehlen sich die neueren Apparate namentlich auch für Roggen. Fernere Mittheilungen aus der Praxis mit dem Maischapparat von Paucksch haben erstattet Jos. Scheibner[1]) und Doppenthal[2]). —

M. Märcker hat bereits nachgewiesen, dass in den Hochdruckapparaten ein Theil der Stärke in lösliche Form übergeführt wird. Nach den Versuchen von M. Stumpf[3]) genügt schon eine Erhitzung von 3 Stunden auf 2—2,5 Atm. Druck um einen Stärkekleister aus 1 Th. Stärke und 2 Th. Wasser vollkommen zu verflüssigen. Nach erfolgter Abkühlung zeigt sich der charakteristisch elastische Zustand des Stärkekleisters nicht wieder, sondern es scheidet sich Stärke in krystallinischen Körnern aus, über welchen eine klare Flüssigkeit steht. Die gedämpften Stoffe sollten demnach möglichst schnell auf Maischtemperatur abgekühlt und sofort mit Verzuckerungsmalz gründlich vermaischt werden, bevor sich die lösliche Stärke wieder ausscheidet. Bei Anwendung von 3,5—4,5 Atm. wird bereits ein Theil der Stärke in Zucker verwandelt. Diese theilweise Invertirung der Stärke, welche allerdings die spätere Arbeit der Diastase wesentlich erleichtern muss, erscheint trotzdem für die Praxis bedenklich, da zu leicht Caramelisirung eintritt. Dies ist besonders beim Dämpfen von ungeschrotenem Getreide der Fall, welches einen Zusatz von 100 Liter Wasser für 100 Kilo Getreide erfordert. So zeigte sich z. B. in einer Brennerei, welche chlormagnesiumhaltiges Wasser beim Dämpfen verwendete, dass schon bei Anwendung von 3 Atm. starke Caramelbildung der Roggenstärke eintrat. M. Delbrück[4]) ist mit Recht der Ansicht, dass diese schädliche Wirkung des Chlormagnesiums möglicherweise auf eine Dissociation desselben bei höherer Temperatur zurückzuführen ist, so dass man es demnach mit der Wirkung freier Salzsäure auf Stärkemehl, statt mit der Wirkung neutralen Wassers zu thun habe. Weitere Versuche zeigten, dass auch schlechte Kartoffeln bei genügend hoher Temperatur sehr gut aufgeschlossen werden. Die unbequeme Erscheinung, dass stark faule Kartoffeln im Dämpfer nicht weich werden wollen, erklärt sich einfach daraus, dass die weiche Kartoffelmasse sich fest zusammensetzt und so die Einwirkung des Dampfes auf einzelne Theile verhindert. Für diese sind daher Dämpfer mit Rührwerk oder mit besserer Vertheilung des Dampfes vorzuziehen. Ungeschrotenes Getreide wird bei 130° leicht und völlig aufgeschlossen,

1) Jos. Scheibner, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 15 p. 247.
2) Doppenthal, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 7 p. 121.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1878 p. 259.
4) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1878 p. 159 und 162.

namentlich wenn dem Maischwasser 0,2 Proc. Schwefelsäure zugesetzt werden. In jedem Fall verhielten sich die durch Hochdruck aus Stärke erhaltenen löslichen Stoffe gegen Diastase genau wie das ursprüngliche Stärkemehl. Aus allen bisherigen Versuchungen und Beobachtungen geht demnach hervor, dass bei gut gedämpften Kartoffeln, Roggen oder Mais eine nachfolgende Zerkleinerung durch besondere Maschinen (Ellenberger u. s. w.) nicht erforderlich ist. Es ist nur darauf zu sehen, dass für je 100 Kilo Roggen oder Mais 100—120 Liter Wasser zugefügt werden, dass das Dämpfen zunächst 1—2 Stunden bei geöffnetem Luftventil geschieht, so dass die Masse durch den eintretenden Dampf in eine gleichmässige Bewegung kommt; hat der Dämpfer einen grösseren Inhalt als 3 Cubikmeter, so empfiehlt sich die Anwendung eines Rührers. Nun wird noch etwa 2 Stunden lang ein Druck von 2,5—3 Atm. gegeben und dann bei vollem Druck ausgeblasen. —

Schneider u. Co.[1]) (in Frankfurt a/O.) beschreiben Neuerungen am Henze'schen Dämpfer. Dieselben bestehen in einer Vorrichtung, den Inhalt des Dämpfers je nach den Stärkemehlgehalt der Kartoffeln zu reguliren; in einem direkt auf dem Vormaischbottich montirten Körper, welcher einen verstellbaren und einen festen mit gekühlten Stäben versehenen Rost enthält. — Bohm[2]) construirte einen Maisch-Entschälungs- und Zerkleinerungsapparat. Derselbe ist ein Nachzerkleinerungsapparat, welcher in Verbindung mit Hollefreund, Bohm, Henze oder jedem Vormaischbottich entweder das gedämpfte Material zerkleinert, während dasselbe noch unter Hochdruck steht, oder auch bei 60° C. nach Zusatz des Malzes. Der Apparat zum Zerkleinern ist eine Art Centrifugalpumpe, welche ununterbrochen aus einen der oben genannten Maischapparate die zu zerkleinernde Masse saugt und sie an einer anderen Stelle wieder hineinwirft. M. Delbrück[3]) bespricht diesen Apparat, ebenso Werchan[4]) und G. M. Richter[5]). — M. Märcker[6]) theilt in einem Vortrag die Resulate der Fortsetzung seiner Versuche über Dick- und Dünnmaischung mit. Hiernach gelingt es leicht in vergohrener Maische einen Alkoholgehalt bis zu $12^1/_2$ Vol. zu erzielen. Die bereits veröffentlichten Versuche ergeben, dass 20procentige Maischen höhere Erträge vom Kilogramm Stärkemehl an Spiritus liefern, als Maischen von 15 Proc. und herunter bis zu 7,5 Proc. Die neuen Versuche constatiren die Zunahme der Ausbeute zu einer Concentration von 24 Proc., darüber hinaus sinkt die Ausbeute sehr schnell. Die

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 12 p. 211.
2) Bohm, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1878 p. 56.
3) M. Delbrück, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 9 p. 151.
4) Werchan, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 8 p. 139.
5) G. M. Richter, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 7 p. 122.
6) M. Märcker, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 6 p. 97; Dingl. Journ. 234 p. 403.

Vergährbarkeit der Maischen zwischen 20 und 24 Proc. ist allerdings geringer als diejenige der Maischen von 20 Proc., aber die Reinlichkeit der Gährung der dicken Maischen übertrifft diejenige der dünneren umsoviel, dass die Ausbeuten pro Kilogramm Stärke zu Gunsten der Maischen über 20 Proc. ausfallen. Es wurden erzielt bei 20 Proc. Saccharification pro Kilogramm Stärke 56,6 Liter-Proc. Alkohol, bei 22 57,3 Liter-Proc., bei 23 1/2 58,2 Liter-Proc. — F. Schuster-Prieborn [1]) schrieb eine lehrreiche Arbeit über Dämpfen und Maischen. Resumirt man die Auseinandersetzungen des Verf.'s in Kürze, so ergiebt sich als wichtigste Aufgabe eines rationellen Brennereibetriebes: 1) Die Nothwendigkeit eines in seinen Höhe- und Weiteverhältnissen gut construirten Henze mit Dampf- und Zerkleinerungseinrichtung. 2) Die strengste Beobachtung einer gleichmässigen Spannung im Henze während der vorgeschriebenen Zeit (je nach Quantität des Maischgutes). 3) Eine peinliche Sorgfalt für die im Maximum auf 57,5—60° C. begrenzte Temperatur beim Ausblasen. 4) Die gesonderte Maischung von Diastase und Malzstärke. — E. Gelbcke [2]) (in Babbel bei Dorpat) ist mit einigen Punkten in Schuster's Arbeit nicht einverstanden. — M. Delbrück [3]) bespricht eingehend Schuster's Verfahren des Dämpfens und Maischens mit Zwischenkühler. — M. Delbrück [4]) führte eine umfassende Arbeit aus über die chemische Veränderung der stickstoffhaltigen Substanzen durch die Gährung und ihre Beziehung zum Wachsthum und zur Gährwirkung der Hefe. Der *eine* Theil derselben umfasst die Ausscheidung der stickstoffhaltigen Substanzen durch die Gährung nach Analysen von M. Stumpf, R. Heinzelmann und M. Baswitz, der *zweite* Theil (nach Untersuchungen von A. Schrohe) die Bewegung des Stickstoffs in der gährenden Maische als Maassstab der Gährungsführung. Die Arbeit, welche namentlich für die rationelle Herstellung der Hefe neue Gesichtspunkte eröffnet, ist nicht gut im Auszuge wiederzugeben. — P. Behrend und A. Morgen [5]) stellten ebenfalls durch Versuche die Veränderungen fest, welche die stickstoffhaltigen Verbindungen der süssen Maische durch die Gährung erleiden. —

M. Delbrück [6]) hat nun eine Reihe von Versuchen angestellt,

1) F. Schuster-Prieborn, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 3 p. 30; Dingl. Journ. 232 p. 419.

2) E. Gelbcke, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 7 p. 123.

3) M. Delbrück, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 9 p. 153.

4) M. Delbrück, Zeitschrift f. Spiritusfabrikation 1879 Nr. 22 p. 337; 23 p. 351.

5) P. Behrend und A. Morgen, Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1879 Heft 3; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 12 p. 909.

6) M. Delbrück, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 7 p. 117, 133, 181, 183; 8 p. 133; im Auszuge Dingl. Journ. 234 p. 404.

aus denen hervorgeht, dass bei der **Schaumgährung** der Grad der Vergährung, Säuregehalt und Alkoholgehalt sich genau so stellen wie bei normaler Gährungsform. Auf einem Bottichinhalt von 2301,5 Liter waren z. B. gemaischt 321,7 Kilo Stärke und blieben von dieser Maischmenge:

Ungelöst	1,7 Proc.
In Alkohol verwandelt .	81,1 „
Unvergohren	7,1 „
Unbestimmbar verloren .	10,0 „
	99,9 Proc.

Die Schaumgährung ist somit keineswegs eine pathologische Gährungserscheinung, sie liefert im Gegentheil so gleichmässig hohe Erträge, dass sie ohne weiteres denjenigen Brennereien, welche in der Grösse der Gährgefässe ungehindert sind, also nach Fabrikatsteuer arbeiten, empfohlen werden kann. Weitere Versuche haben ergeben, dass die Schaumgährung lediglich von der mechanischen Beschaffenheit der Flüssigkeit bedingt wird, nicht aber durch die Beschaffenheit der Hefe. Die Schaumgährung der Kartoffelbrennereien und die der Presshefefabriken sind in ihrem Wesen gleich. Dies wird dadurch bestätigt, dass die gewöhnliche Schaumgährung der Kartoffelmaischen zur Presshefefabrikation verwendbar ist; die gewonnene Hefe ist sehr gährungskräftig, dunkelt aber stark nach. Uebrigens gaben schlecht gedämpfte, halbgare, zerkleinerte Kartoffeln enthaltende Maischen Schaumgährung. Diese kann nicht durch veränderte Hefe bekämpft werden, wohl aber durch das Zumaischen von ungeschrotenem, bei Hochdruck gedämpftem Mais, und zwar wird diese Wirkung, wie es scheint, durch den Fettgehalt des Maises bedingt. E. Bauer[1]) hat dagegen auch Schaumgährungen beobachtet, die anscheinend auf eine eigenthümliche Entartung der Hefe zurückzuführen sind, verbunden mit erheblichem Spiritusverlust. —

M. Delbrück[2]) hielt einen populär gehaltenen Vortrag über die **Gährungsführung**, insbesondere über die **Ernährung der Hefe**, welcher seines gediegenen Inhaltes wegen auch in anderen Kreisen als in den speciell für Spiritusfabrikation beachtet zu werden verdient. Indem der Verf. die Gesetze der Diffusion, unsere Kenntnisse über die Umbildung und Rückbildung der Hefe, und die Regeln für das Hefenklima seinen Betrachtungen zu Grunde legt, gelangt er zu folgenden praktischen Schlüssen: α) *Gährungsführung durch mechanische Bewegung.* Die Hefe entnimmt der umgebenden Flüssigkeit Nahrungsmittel und entmischt dieselbe; zu einer gleichmässigen Gährung ist deshalb mechanische Bewegung und dadurch erzielte Mischung der Nährflüssigkeit nothwendig. Die mechanische Bewegung

---

1) E. Bauer, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 p. 297; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 12 p. 917.

2) M. Delbrück, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 6 p. 84—91.

wird in den meisten Fällen durch die bei der Gährung entstehende Kohlensäure hervorgerufen; zur Beschleunigung der Gährung ist die direkte Anwendung eines Rührwerks zu empfehlen. *β) Durch Regulirung der Temperatur.* Beim Beginn der Angährung genügt niedere Temperatur, weil leicht diffusibele Nährsubstanzen vorhanden sind, bei der Nachgährung ist die Temperatur bis 30° C. erwünscht, um die Diastase zur Nachverzuckerung des Dextrins zu veranlassen. Bei mangelnder Selbsterwärmung ist bei der Nachgährung eine Temperaturerhöhung durch Zufügung heissen Wassers vorzunehmen. Am Schlusse der Gährung soll die Selbstgährung der Hefe angeregt werden, welche nach v. Liebig Alkohol giebt; dazu ist eine Temperatur von 35° C. nothwendig. Ob die Selbstgährung eingetreten, erkennt man durch das Mikroskop oder durch Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen im Maischfiltrat. So lange Hefenneubildung überwiegt, werden stickstoffhaltige Körper in der Hefe unlöslich niedergeschlagen und die Analyse constatirt die Abnahme derselben im Filtrat; bei der Selbstgährung giebt die Hefe stickstoffhaltige Körper an die Maische ab, die Analyse constatirt die Zunahme derselben im Maischfiltrat. *γ) Mit Berücksichtigung des Hefenklima's.* Die Gegenwart von Alkohol und Säure bewahrt die Gährung vor sauren und fauligen Zersetzungen; die Gefahr des Eintritts der letzteren nimmt zu mit der Temperatur. Die mit warmer Anstellungstemperatur arbeitenden Spiritusfabriken müssen deshalb die Gährflüssigkeiten ansäuern (belgische Schnellgährung, Presshefenfabrikation), während die bei niedriger Temperatur zur Gährung gestellten Dickmaischen der Säure nicht bedürfen. Die hohen Temperaturen der Nachgährung sind unschädlich, weil Alkohol und Säuren schon immer vorhanden sind. —

Nach Untersuchungen von A. T. Neale bringt M. Märcker[1]) Studien über die Schwergährigkeit der Melassen, die wir in Anbetracht der in theoretischer wie praktischer Hinsicht gleich grossen Bedeutung im ausführlichen Auszuge mittheilen. Die Schwergährigkeit der Melassen ist eine in den Melassebrennereien häufig beobachtete oder als vorkommend behauptete Erscheinung, welche, bald in stärkerem, bald in schwächerem Maasse auftretend, unangenehme Zufälle hervorruft. Nicht allein, dass die schwergährigen Melassen bei der Gährung nicht die ihrem Zuckergehalt entsprechende Alkoholausbeute geben, inficiren sie auch zuweilen an und für sich gutgährige Melassen, mit denen vermischt sie verarbeitet werden, derartig, dass die Alkoholausbeute der letzteren hierdurch ebenfalls erheblich geschädigt wird.

---

1) M. Märcker und A. T. Neale, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 13 p. 194; 14 p. 210; 15 p. 225; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 18 p. 282; Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Oktober p. 979; Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 11 p. 831; Dingl. Journ. 234 p. 405.

Ueber den Grund dieser Schwergährigkeit ist bis jetzt sehr wenig bekannt. Verf. glaubte früher, dass der Grund der Schwergährigkeit entweder in Fehlern begründet sei, welche von den Melassebrennern selbst bei der Säuerung der schwergährigen Melasse begangen wurden, indem man entweder zu schwach oder zu stark säuerte. In anderen Fällen glaubte er den Grund der Schwergährigkeit in einem Vorkommen von Schwefelverbindungen, deren gährungshemmende Eigenschaften bekannt sind, finden zu müssen; er musste jedoch anerkennen, dass beide Erklärungsweisen keineswegs für alle Fälle zutreffend seien. Die direkte Veranlassung zu der nachstehenden Untersuchung wurde durch einen seitens einer Melassebrennerei gegen eine Rübenzuckerfabrik angestrengten Process gegeben. Eine Melasse hatte sich nach einigen vorläufigen Versuchen als schwergährig erwiesen und war deshalb der Zuckerfabrik, welche das Faktum der Schwergährigkeit bestritt, zur Verfügung gestellt worden. Der Verf. führte einige Versuche aus, durch welche das Faktum der Schwergährigkeit in der That als in hohem Maasse existirend konstatirt wurde, und veranlasste in Folge dessen Neale, den Grund der Schwergährigkeit durch die nachstehende Untersuchung zu ermitteln. Ueber die Frage selbst muss Folgendes vorausgeschickt werden. Die Zuckerfabrikanten bestreiten vielfach das Vorkommen der Schwergährigkeit ihrer Melassen, indem sie angeben, dass seitens der Melassebrenner der Nachweis der Existenz der Schwergährigkeit noch nicht überzeugend geführt sei, und indem sie behaupten, es sei ein Mangel an Kenntniss in der Behandlungsweise der Melassen, welcher zu der Annahme der Schwergährigkeit führe. Sie weisen deshalb die seitens der Melassebrenner erhobenen Reklamationen kurzer Hand ab, und bringen damit die Melassebrenner in eine schwierige Stellung, da letztere bisher nicht in der Lage waren, die Schwergährigkeit auf das Vorkommen bestimmter Stoffe zurückzuführen. Der Verf. war von der Existenz der Schwergährigkeit bei Beginn der Untersuchung keineswegs überzeugt und glaubte, die Schwergährigkeit mehr in den seitens der Melassebrenner begangenen Fehlern der Behandlung, als in dem Vorkommen bestimmter gährungsstörender Verbindungen suchen zu müssen. Durch den Ausfall der nachstehenden Untersuchung ist er jetzt vom Gegentheil überzeugt. Die Versuche, durch welche die Schwergährigkeit der ersten dem Verf. vorkommenden Melasse constatirt wurde, waren folgende: 600 Grm. der Melasse wurden mit Salzsäure im Wasserbade bei etwa 50—64° C. neutralisirt, und hierauf zur Herstellung einer sauren Reaktion von der üblichen Stärke mit noch 10 Cubikcentim. Salzsäure versetzt und nach der Verdünnung auf 13° B. durch Zusatz von 35 Grm. breiiger Branntweinhefe in Gährung gebracht. Die Gährung trat wenig lebhaft ein, und förderte innerhalb dreier Tage nicht mehr als 3,105 Cubikcentim. Kohlensäure. Die Vergährung war nicht weiter als auf 11,25° vorgeschritten, und dementsprechend wurde auch keine höhere Alkoholausbeute als 1,5 Proc., auf das Volumen der Maische berechnet, erhalten,

während aus einer normalen Maische von derselben Concentration 9 Vol.-Proc. Alkohol hätten zugezogen werden müssen. Ein Parallelversuch, unter genau gleichen Umständen mit einer gutgährigen Melasse ausgeführt, ergab eine Vergährung auf $4^1/_2$° B., eine Kohlensäureentwickelung von 61,995 Cubikcentim. anstatt der obigen von 3105 Cubikcentim. (also die zwanzigfache Menge) und eine Alkoholausbeute von 8,93 Vol.-Proc., welche als der normalen sehr nahekommend zu bezeichnen ist. Bei einem zweiten Versuche wurde Schwefelsäure zum Neutralisiren verwendet; jedoch trat auch hier kaum eine Gährung ein, und es wurden keine nennenswerthen Mengen Alkohol erzeugt. Bei einem dritten Versuche wurde die schlechtgährige Melasse zur Hälfte mit gutgähriger gemischt und neutralisirt, wie bei dem zweiten Versuche mit Schwefelsäure, indem man hierdurch die Praxis der Melassebrenner, welche höchst selten eine einzelne Melasse verarbeiten, sondern es vorziehen, ein Gemisch von mehreren zur Gährung anzustellen, nachahmte. Dieser Versuch entsprach aber den gehegten Erwartungen keineswegs. Es ergiebt sich also, dass die vorliegende Melasse als eine direkt gährungsunfähige zu bezeichnen war, welche sogar die ihr eigene Gährungsunfähigkeit auf andere an und für sich gutgährige Melassen übertragen, und letztere selbst gährungsunfähig gemacht hatte. Neale analysirte zunächst zwei Sorten von Melasse:

	schlechtgährende Melasse Nr. I	*gutgährende Melasse*
Spindelung nach Baumé	42,25	41,25
Rohrzucker (polarimetrisch)	44,82	40,68
" (gewichtsanalytisch)	44,30	39,59
Kalisalpeter	0,84	0,13
Amide (Glutaminsäure)	4,72	3,76
Asche (kohlensäurehaltig)	11,70	10,62
Invertzucker	0,61	1,14

Die Zusammensetzung der Asche war folgende:

Kohlensäure	26,68	25,37
Chlor	8,33	4,55
Eisenoxyd und Thonerde	0,42	10,62
Kalk	1,55	3,24
Magnesia	Spur	0,53
Schwefelsäure	1,52	2,49
Kali	52,31	43,13
Natron	9,07	9,98
	99,88	99,91

Diese Analysen geben vorerst keine Aufklärung über den Grund der Schwergährigkeit. In einer Differenz des *Zuckergehaltes* konnte die Schwergährigkeit um so weniger begründet sein, als die schlechtgährige Melasse sogar 4 Proc. Zucker mehr als die gutgährige enthielt. Der *Aschengehalt* gab ebenfalls keine Aufklärung. Ebensowenig gab die Zusammensetzung der Asche einen Aufschluss, indem in der Asche der gutgährenden Melasse allerdings nur 43,13, in derjenigen der schlechtgährenden aber 52,31 Proc. Kali enthalten war; rechnet man diesen Befund auf die ursprünglichen Melassen, so erhält man für:

die gutgährige Melasse	4,58 Proc. Kali
die schlechtgährige	6,09 „ „
Differenz	1,51 Proc. Kali

Ein Mehrgehalt von 1,52 Proc. Kali dürfte jedoch kaum zur Erklärung 'der Schwergährigkeit ausreichend sein. Auffallender ist schon der Unterschied im *Salpetergehalt*, 0,84 Proc. in der schlechtgährenden gegenüber 0,13 Proc. in der gutgährenden. Später zu beschreibende Versuche werden jedoch darthun, dass der Salpetergehalt die Schwergährigkeit nicht hervorruft. Der Unterschied im Gehalt an *Amiden*, 4,72 Proc. gegen 3,76 Proc. ist ebenfalls zu unerheblich, um die Ursache der Schwergährigkeit hierauf zurückführen zu können. Endlich dürfte auch in dem Unterschiede des *Invertzuckergehaltes* von 1,14 gegen 0,61 Proc. schwerlich der Grund der Schwergährigkeit zu finden sein. Es wurden nun nachstehende Versuche angestellt:

I. *Prüfung über den Grad der Schwergährigkeit.* Je 250 Grm. Zucker in obiger schwergähriger und in einer gutgährigen Melasse wurden nach dem Ansäuern mit Salzsäure in geringem Ueberschuss mit 30 Grm. breiiger Branntweinhefe versetzt und auf 12⁰ B. verdünnt. Die Temperatur wurde im Mittel auf 30⁰ C. gehalten. Mittelst eines in der ausführlichen Arbeit genauer beschriebenen Apparates maass man die in bestimmten Zeiteinheiten (je 1 Stunde) entwickelten Kohlensäuremengen. Die Gährung der gutgährigen Melasse war nach 48 Stunden vollkommen beendet und hatte 61,655 Cubikcentim. Kohlensäure geliefert, wobei die stärkste Kohlensäureentwickelung nach 26 Stunden mit 2,565 Cubikcentim. pro Stunde eintrat. Die schlechtgährende Melasse förderte nur 18,190 Cubikcentim. Kohlensäure mit einem Maximum von 925 Cubikcentim. pro Stunde. Die gutgährende Melasse war bei der Beendigung des Versuches auf 4⁰, die schlechtgährende nur auf 10⁰ B. vergohren. 1 Grm. Zucker der gutnährenden Melasse hatte 0,527 Grm. Alkohol gegeben, entsprechend 97,5 Proc. der theoretischen Ausbeute; 1 Grm. Zucker der schlechtgährenden nur 0,163 Grm. Alkohol, entsprechend 30,3 Proc. der theoretischen Ausbeute. Der Ausfall dieser Versuche constatirte die Schwergährigkeit von Neuem.

II. *Gährungsversuch nach dem Invertiren des Rohrzuckers.* Da vielleicht das invertirende Ferment der Hefe durch irgend welche Bestandtheile der schlechtgährenden Melasse in seiner Wirkung gehemmt sein konnte, kochte man die schlechtgährende Melasse mit einem so grossen Säureüberschuss, dass hierdurch eine vollkommene Invertirung des Rohrzuckers stattfand; ein ebensolcher Versuch wurde mit der gutgährenden Melasse ausgeführt. Das Resultat stimmt genau mit demjenigen der ersten Versuchsreihe (ohne Invertiren), so dass die Störung der invertirenden Kraft der Hefe nicht die Ursache der Schwergährigkeit sein konnte.

III. *Mit Salpeterzusatz.* Die Analyse hatte in der schlecht-

gährenden Melasse 0,84 Proc., in der gutgährenden aber nur 0,13 Proc. Kalisalpeter nachgewiesen. Da man vielfach die Schwergährigkeit der Melassen auf einen hohen Salpetergehalt zurückführen will, so konnte in der Differenz von 0,71 Proc. Salpeter in der That der Grund der Schwergährigkeit gesucht werden. Um dieses zu prüfen, säuerte man 1,000 Grm. gutgährender Melasse mit Salzsäure wie gewöhnlich an, theilte die auf 12° B. verdünnte, mit Hefe versetzte Maische in zwei gleiche Portionen, zu deren einer man 4 Grm. Kalisalpeter fügte, während die andere ohne den Salpeterzusatz blieb. Die Gährung trat in beiden Portionen zu gleicher Zeit mit gleicher Intensität ein und war nach 48 Stunden beendet. Der höhere Salpetergehalt war demnach nicht die Ursache der Schwergährigkeit.

IV. *Schlechtgährende Melasse wurde mit Schwefelsäure destillirt*, der Destillationsrückstand mit Wasser auf 12° B. verdünnt und mit 35 Grm. breiiger Branntweinhefe versetzt. Die Gährung trat hierbei sofort sehr lebhaft ein und es zeigte sich, dass die schlechtgährende Melasse durch obige Operation zu einer fast ebenso gut gährenden geworden, als es die zu den Parallelversuchen benutzte war. Für die Ermittelung des Grundes der Schwergährigkeit ist dieser Versuch von grosser Tragweite.

V. *In genau neutraler Lösung.* Da die Gährung der schlechtgährenden Melasse beim Versuch I, wo man einen kleineren Säureüberschuss angewendet hatte als bei den orientirenden Versuchen, günstiger verlaufen war als bei letzteren, stellte man Versuche mit gut- und schlechtgährender Melasse in genau neutralen Lösungen an. Es trat in genau neutraler Lösung die Schlechtgährigkeit der Melasse nicht mehr hervor.

VI. *Neutralisiren mit Weinsäure.* Der Säureüberschuss, der sich schädlich für den Verlauf der Gährung gezeigt hatte, konnte möglicherweise minder nachtheilig wirken, wenn er in Form einer organischen Säure (Weinsäure) dargereicht wurde. In mit Weinsäure angesäuerter Lösung verlief die Gährung der schlechtgährenden Melasse sehr befriedigend. Aus diesen Versuchen geht evident hervor, dass nur flüchtige schwächere Säuren, welche durch das Destilliren mit Schwefelsäure ausgetrieben wurden, die Ursache der Schwergährigkeit der fraglichen Melasse seien. Hierin liegt auch die Erklärung des Umstandes, dass dieselbe mit einer schwächeren Säure (Weinsäure) angesäuerte Melasse sehr gut gohr, da offenbar die nur in freiem Zustande schädlich wirkenden Säuren durch die Weinsäure nicht in einen freien Zustand versetzt wurden. In dem Destillate wurde Ameisensäure nachgewiesen, eben so konnte auch an dem Vorhandensein der Buttersäure in der schlechtgährenden Melasse nicht gezweifelt werden. Ausserdem musste die Möglichkeit des Vorkommens noch anderer flüchtiger Säuren offen gelassen werden. Im weiteren Verlauf der Untersuchung kam es nun einerseits darauf an, zu constatiren, dass die schlechtgährende Melasse grössere Mengen jener flüchtigen Fettsäuren enthielt, als die gutgährende

und andererseits, dass die flüchtigen Fettsäuren in der Menge, wie sie in der schlechtgährenden Melasse vorkommen, so stark antiseptisch wirken, dass hierdurch die Schwergährigkeit befriedigend erklärt wird. Was den ersten Punkt betrifft, so ergab sich, dass die schlechtgährende Melasse nahezu die doppelte Menge flüchtiger Fettsäuren als die gutgährende enthielt. Ueber die antiseptischen Wirkungen der verschiedenen Fettsäuren wurden von Neale nachstehende Versuche ausgeführt, wobei man sich nicht allein auf die in der schlechtgährenden Melasse nachgewiesene Ameisensäure und Buttersäure beschränkte, sondern alle niederen Glieder der Fettsäurereihe in dieser Richtung prüfte.

VII. *Die gährungshemmende Wirkung der Ameisensäure.* Bei allen Versuchen über die antiseptischen Wirkungen der flüchtigen Fettsäuren stellte man sich eine Maische von 12° B. wie gewöhnlich aus der gutgährenden Melasse dar und versetzte davon je 600 Cubikcentim. mit verschiedenen Mengen der betreffenden Säuren; nach je 48 Stunden wurden die Versuche abgebrochen.

				Vergährung nach 48 Stunden
Versuch	1	ohne Ameisensäure . .	0,000 Proc.	3,5° B.
„	2	1,150 Grm. „ . .	0,176 „	3,5 „
„	3	1,725 „ „ . .	0,264 „	7,0 „
„	4	2,300 „ „ . .	0,352 „	11,0 „
„	5	3,450 „ „ . .	0,528 „	11,5 „

Die Ameisensäure hatte somit als ein starkes Antisepticum gewirkt, schon bei einem Gehalt der Gährungsflüssigkeit von 0,264 Proc. war die Gährungshemmung deutlich hervorgetreten, bei einem Gehalt von 0,352 Proc. aber war die Gährung fast vollständig verhindert. Die gährungshemmende Eigenschaft der Ameisensäure ist übrigens schon durch Jodin's Arbeiten [1]) bekannt.

VIII. *Die gährungshemmende Wirkung der Essigsäure* hat deshalb ein gewisses Interesse, weil diese Säure bei fast jeder Gährung der Praxis aus dem Alkohol in grösseren und geringeren Mengen entsteht. Dass die antiseptischen Wirkungen derselben schwächer sein würden als diejenigen der Ameisensäure, war von vornherein zu erwarten, da sich in lebhaft gährenden Flüssigkeiten der Praxis recht beträchtliche Essigsäure-Mengen vorfinden. Diese Vermuthung wurde durch nachstehende Versuchsreihe bestätigt:

				Vergährung nach 48 Stunden
Versuch	1	ohne Essigsäure . . .	0,0000 Proc.	3,5° B.
„	2	0,3021 Grm. „ . . .	0,0469 „	3,5 „
„	3	0,6042 „ „ . . .	0,0938 „	3,5 „
„	4	0,9063 „ „ . . .	0,1407 „	3,5 „
„	5	1,2084 „ „ . . .	0,1870 „	3,5 „
„	6	2,4168 „ „ . . .	0,3750 „	4,0 „
„	7	6,0420 „ „ . . .	0,9380 „	11,5 „

---

1) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 401; 1866 p. 287.

IX. *Mit Propionsäure.*

			Vergährung nach 48 Stunden
Versuch 1	ohne Propionsäure	0,000 Proc.	3,0° B.
„ 2	0,992 Grm. „	0,152 „	4,5 „
„ 3	1,984 „ „	0,304 „	10,0 „
„ 4	2,976 „ „	0,456 „	11,0 „

Die Propionsäure erwies sich demnach als ein sehr starkes Antisepticum, noch stärker als die Ameisensäure, denn schon bei einem Gehalt von 0,152 Proc. Propionsäure wurde die Vergährung merklich verschlechtert, während dasselbe bei einem gleichen Gehalt der Gährungsflüssigkeit an Ameisensäure noch nicht eintrat.

X. *Mit Buttersäure.*

			Vergährung nach 48 Stunden
Versuch 1	ohne Buttersäure	0,0000 Proc.	3,5° B.
„ 2	0,167 Grm. „	0,0256 „	3,5 „
„ 3	0,334 „ „	0,0512 „	4,1 „
„ 4	0,501 „ „	0,0768 „	6,0 „
„ 5	0,668 „ „	0,1024 „	10,0 „
„ 6	0,8372 „ „	0,1280 „	11,0 „
„ 7	1,6740 „ „	0,2560 „	11,5 „
„ 8	2,5180 „ „	0,3840 „	12,0 „
„ 9	4,1860 „ „	0,6400 „	12,0 „

Die Buttersäure hemmte nach diesen Zahlen die Gährung weit stärker als alle vorher geprüften Säuren, denn es reichten ausserordentlich geringe Mengen hin (0,05 Proc.), um die Gährung zu beeinträchtigen, ebenso wie sie schon durch wenig grössere Mengen (0,1 Proc.) vollständig gehemmt wurde. Die starke antiseptische Kraft der Buttersäure und das Vorkommen der Buttersäure in der schwergährigen Melasse lässt wohl den Grund der Schwergährigkeit hauptsächlich auf diese Säure zurückführen.

XI. *Mit Valeriansäure*[1]).

			Vergährung nach 48 Stunden
Versuch 1	ohne Valeriansäure	0,0000 Proc.	3,0° B.
„ 2	0,382 Grm. „	0,0580 „	3,5 „
„ 3	0,764 „ „	0,1168 „	4,5 „
„ 4	0,955 „ „	0,1460 „	10,0 „
„ 5	1,910 „ „	1,2920 „	10,5 „

Die Valeriansäure blieb in der gährungshemmenden Kraft allerdings hinter der Buttersäure zurück; sie wirkte aber doch stärker gährungshindernd als die Ameisensäure und die Propionsäure, so dass sie immerhin als ein starkes Antisepticum gelten muss.

XII. *Mit Capronsäure.*

			Vergährung nach 48 Stunden
Versuch 1	ohne Capronsäure	0,0000 Proc.	3,0° B.
„ 2	0,3924 Grm. „	0,0599 „	10,0 „
„ 3	0,7848 „ „	0,1199 „	10,0 „
„ 4	0,9810 „ „	0,1499 „	10,5 „
„ 5	1,9620 „ „	0,2998 „	11,0 „

1) Es ist bei den Versuchen mit Valeriansäure nicht gesagt, ob die normale oder die Isosäure vorlag; auch bei der Capronsäure fehlt jede Angabe über die Art der Darstellung dieser Säure. Bei der Buttersäure ist auf jeden Fall normale Buttersäure in Anwendung gekommen. D. Red.

Die Capronsäure muss demnach als das stärkste Antisepticum gelten; eine Menge von 0,0599 Proc. reichte bereits aus, die Gährung vollständig zu stören, so dass der Beginn der gährungshemmenden Kraft bei den vorstehenden Versuchen gar nicht festgestellt werden konnte. Aus den vorstehenden Versuchen geht mit Bestimmtheit hervor, dass die flüchtigen Fettsäuren sehr stark antiseptisch wirken, dieselben wurden in der schlechtgährenden Melasse nachgewiesen, mithin muss man den Grund der Schwergährigkeit, wenigstens für den vorliegenden Fall, in dem Vorkommen dieser Säuren suchen. Auf welche Weise die Ameisensäure und die Buttersäure sich bildeten ist leicht zu sagen. Erstere entsteht durch die Einwirkung sehr verdünnter Salpetersäure auf die verschiedenen Zuckerarten. Die schlechtgährende Melasse enthielt aber relativ hohe Mengen Salpeter, welche, aus den Zuckerrüben stammend, sehr wol zur Bildung von freier Salpetersäure oder damit auch von Ameisensäure führen können (? d. Red.). Die Buttersäure dagegen tritt als Produkt einer bestimmten Gährung des Zuckers auf, indem sich letzterer unter Wasserstoff- oder Kohlensäureentwickelung zersetzt. Die Buttersäuregährung in den Diffusionsgefässen scheint aber kein selten vorkommender Vorgang zu sein, da in den letzten Jahren häufig von den verschiedensten Seiten über das Auftreten explodirbarer Gase in den Diffuseuren berichtet ist[1]). Die Explosionsfähigkeit dieser Gase beruht, wie von dem Verf. analytisch nachgewiesen ist, auf einem Wasserstoffgehalt, der gewiss mit Recht auf eine stattgefundene Buttersäuregährung zurückgeführt wird, um so mehr, als das Auftreten der explodirbaren Gase hauptsächlich bei der Verarbeitung der zur Buttersäuregährung besonders geneigten gefrorenen oder gefaulten Rüben beobachtet wurde. Eine Erklärung der antiseptischen Wirkung in den flüchtigen Fettsäuren ist der Verf. nicht im Stande zu geben. Er vermuthete zuerst, dass durch die Anwesenheit der genannten Säuren das den Rohrzucker invertirende Ferment getödtet, und hiermit, da bekanntlich der Rohrzucker nicht direkt gährungsfähig ist, die Gährung gestört würde, ähnlich wie etwa das diastatische Ferment durch die Milchsäure gelähmt wird. Diese Annahme erwies sich jedoch nicht als zutreffend; wäre sie es gewesen, so durfte die Gährung des Invertzuckers durch die Anwesenheit der flüchtigen Fettsäuren nicht gestört werden; bei den in dieser Richtung mit Invertzucker unter Zusatz verschiedener flüchtiger Fettsäuren ausgeführten Versuchen beobachtete man jedoch eine Gährungsstörung von derselben Stärke wie beim Rohrzucker. Es bleibt somit nur die Annahme über, dass die *zuckerspaltende*, nicht die invertirende Kraft der Hefe durch die genannten Säuren gestört werde. Im Verlauf der vorliegenden Untersuchung gelang es, noch einer *zweiten* Melasse habhaft zu werden, welche ebenfalls in hohem Grade schwergährig war. Zur Charakterisirung dieser Melasse giebt der Verf. nachstehende Zahlen:

1) Vergl. die Versuche von O. Knauer, d. Jahresbericht p. 718.

Spindelung nach B.	42,0 Proc.
Rohrzucker (polarimetrisch)	48,0 „
Kaliumnitrat (Nitrit)	0,4 „
Asche (kohlensäurehaltig)	9,96 „
Flüchtige Fettsäuren	0,374 „

In dem Vorkommen flüchtiger Fettsäuren kann in diesem Falle der Grund der Gährungsunfähigkeit nicht wol gesucht werden, denn die Melasse enthielt nur 0,374 Proc. derselben, wogegen die gutgährige der ersten Versuchsreihen 0,5499 Proc., die schlechtgährige aber 1,0185 Proc. flüchtiger Säuren enthalten hatte; sie enthielt also sogar weniger flüchtige Säuren als die gutgährige Melasse. Dagegen bemerkte man beim Ansäuern der fraglichen Melasse lebhafte Entwickelung von rothen Dämpfen, welche auf die Anwesenheit salpetrigsaurer Salze hindeutete; die Jodkalium-Stärke-Reaktion bestätigte diese Annahme. Leider gelang die Bestimmung der salpetrigen Säure in der Melasse nicht. Die antiseptischen Wirkungen der salpetrigen Säure sind übrigens schon lange bekannt. Verwendet man diese Säure doch selbst zum Conserviren von Nahrungsmitteln, deren Verderbniss, von Gährungs- und Fäulnissvorgängen ausgehend, durch die Unterdrückung der die letzteren erregenden Fermente verhindert wird. So ist es nicht auffallend, dass eine salpetrige Säure enthaltende Melasse gährungsunfähig ist. Für den Zweck der vorliegenden Untersuchung musste jedoch, ebenso wie dieses für die flüchtigen Fettsäuren geschehen war, die Intensität der Gährungsstörung durch verschiedene Mengen salpetriger Säure ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde eine aus der gutgährenden Melasse hergestellte Maische von 12 ° B. mit nachstehenden Mengen salpetriger Säure versetzt:

Vergährung nach Stunden	I. ohne salp. Säure	II. 0,058 Proc. salp. Säure	III. 0,029 Proc. salp. Säure	IV. 0,015 Proc. salp. Säure	V. 0,0058 Proc. salpet. Säure
24	4	12	11,5	11,0	11,0° B.
48	3,5	12	11,0	10,5	10,0 „
72	3,5	12	10,5	10,0	7,0 „
96	3,5	12	10,0	10,0	6,0 „

Die Intensität der antiseptischen Wirkung der salpetrigen Säure ist eine ausserordentlich grosse; erst bei einem Gehalt von 0,005 Proc. begann die Gährung zunächst sehr schwach und wurde dieselbe erst lebhafter, als die vorhandenen geringen Spuren salpetriger Säure zersetzt oder entwichen waren — eine etwas grössere Menge verhinderte die Gährung dauernd, so gut wie vollständig. Es kann kein Zweifel darüber sein, dass die Schwergährigkeit der Melasse durch salpetrige Säure verursacht wurde, und man wird in Zukunft bei der Untersuchung angeblich schwergähriger Melassen ausser auf flüchtige Fettsäuren auch auf salpetrige Säure zu prüfen haben. Die salpetrige Säure der Melasse kann selbstverständlich nur durch die Reduktion der häufig und unter gewissen Umständen sogar regelmässig in der Zuckerrübe enthaltenen

Nitrate entstanden sein [1]). Zu kräftigen Reduktionen liegen aber im Verlauf der Zuckerfabrikation mancherlei Gelegenheiten vor, so z. B. durch nascirenden Wasserstoff, welcher Nitrate in Nitrite umwandelt, der bei der oben erwähnten *Buttersäuregährung* auftritt, so dass die letztere, wenn sie in nitrathaltigen Flüssigkeiten verläuft, leicht salpetrige Säure erzeugen kann. Ausserdem kann durch die Einwirkung der sauren Rübensäfte auf die *metallischen Eisenflächen* der Diffuseure und sonstigen Apparate der Zuckerfabriken ebenfalls Wasserstoff in Freiheit gesetzt und hierdurch eine Reduktion der Nitrate bewirkt werden. Endlich enthält aber die Melasse so zahlreiche Zersetzungsprodukte des Zuckers und anderer Bestandtheile der Zuckerrüben, dass eine Reduktion der Nitrate durch organische Verbindungen nicht zu den unwahrscheinlichen Vorgängen gehören dürfte. Auf diese Weise könnte z. B. eine ursprünglich nur unschädliche Nitrate enthaltende Melasse durch Lagern bei Luftabschluss (in Fässern oder grossen Reservoirs) durch die Bildung von Nitriten schwergährig werden.

Wie der Verf. am Schlusse seiner Arbeit besonders betont, würde dieselbe, welche zwar in den beiden vorliegenden Fällen eine Erklärung für die Ursachen der Schwergährigkeit bieten konnte, trotzdem keinen befriedigenden Abschluss gefunden haben, wenn es nicht gelungen wäre, ein einfaches und auch in der grossen Praxis anwendbares Mittel zur Bekämpfung derselben aufzufinden. Schon bevor durch die eigenen Versuche der Grund der Schwergährigkeit in der Anwesenheit der flüchtigen Fettsäuren und der salpetrigen Säure gefunden wurde, wonach die Auffindung eines wirksamen Mittels gegen die Schwergährigkeit nahe lag, erfuhr der Verf. durch Teuchert, Handelschemiker zu Halle a/S., dass schwergährige Melassen, welche nach der üblichen Behandlungsweise eine mangelhafte Vergährung zeigten, zu einer sehr befriedigenden Gährung zu bringen seien, sobald man sie mit Schlemmkreide versetzt der Gährung überliesse. Auch von anderer Seite erfuhr der Verf. später, dass die Schlemmkreide hier und da schon mit Erfolg gegen die Schwergährigkeit angewendet sei, ohne dass man dieselbe jedoch in weiteren Kreisen gebraucht und den Grund ihrer Wirksamkeit gekannt habe. Nach den Beobachtungen der vorliegenden Arbeit ist dieser Grund leicht zu finden: die fetten Säuren und die salpetrige Säure wirken nur in freiem Zustande gährungshemmend, nicht aber in ihren Salzen. Die von dem Verf. angestellten Versuche bestätigen dies und als Hauptergebniss der ganzen lehrreichen Untersuchung tritt zu Tage, dass in den vorliegenden Fällen die Schwergährigkeit durch flüchtige Fettsäuren und salpetrige Säure hervorgebracht wurde. Diese Substanzen wirken jedoch nur in freiem Zustande gährungsstörend und das gegebene Mittel zur Beseitigung der durch sie hervorgebrachten Schwergährigkeit besteht darin, dass man entweder beim Neutralisiren

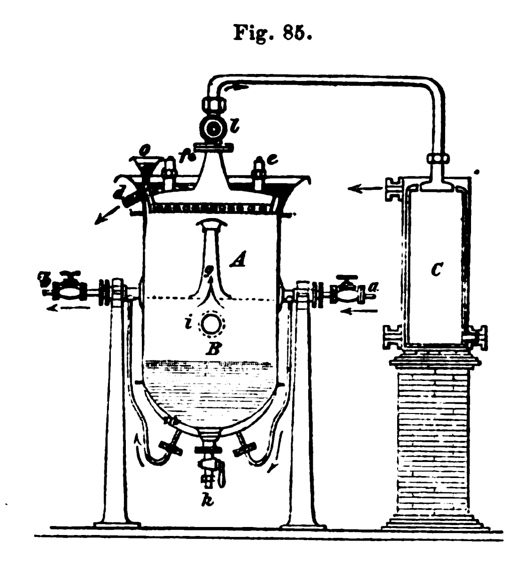
---

1) Vergl. die Arbeiten von Reiset, Schloesing u. A., Jahresbericht 1868 p. 562 und 563 (siehe auch Jahresbericht 1871 p. 645).

einen Säureüberschuss sorgfältig vermeidet oder dass man, was für die Praxis sicherer sein dürfte, den beim Neutralisiren der Melassen zugefügten Säureüberschuss durch kohlensauren Kalk (Schlemmkreide) abstumpft. —

H. Briem[1]) verbreitet sich über die Nebengährungen in der Rübenbrennerei (Milchsäure-, Buttersäure-, Mannit-, Pektin- und Salpetersäuregährung). — E. Ritter[2]) (in Berlin) liess sich ein Gährungsverfahren patentiren (D.R.P. Nr. 6051). Die Maische wird während der Gährung mit Hülfe eines Flügelrades in Bewegung erhalten, es wird ferner Luft eingeblasen und die Temperatur durch eine kleine eingesenkte Dampfschlange auf ungefähr 20° erhalten. — Delbrück[3]) construirte einen kleinen Destillirapparat zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von vergohrner Maische oder Schlempe, welcher sehr beachtenswerth ist und dazu beitragen wird, den Brennereibetrieb zu einem rationellen zu machen. Er ist für 3,5 Mark von der Glasbläserei des Vereins der Spiritusfabrikanten (Berlin NW., Dorotheenstrasse 38/39) zu beziehen. — P. Behrend[4]) empfiehlt zur Bestimmung des Alkoholgehaltes der Maischen in das etwa 8 Liter fassende Kupfergefäss *A* (Fig. 85) durch die kleine, mittelst einer Schraube verschliessbare Oeffnung *a* 2 Liter vergohrene Maische zu bringen. Nun lässt man durch Oeffnen der Hähne *b* durch das kreisförmig gebogene, mit vielen Oeffnungen versehene Rohr Dampf einströmen. Die entwickelten Gase geben in den beiden aus Messingblech angefertigten Pistorius'schen Becken *B* einen grossen Theil ihres Wassers ab, gehen dann in den Glaskühler *C*, wo sie sich meist völlig verdichten; doch ist zur Vorsicht noch eine Kühlschlange *D* vorgelegt, so dass sich das völlig abgekühlte Destillat in der

Fig. 85.



1) H. Briem, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 11 p. 847.
2) E. Ritter, Dingl. Journ. 233 p. 429.
3) Vergl. Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1878 Nr. 1; 1879 Nr. 22 p. 341.
4) P. Behrend, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1878 p. 123; Dingl. Journ. 232 p. 421; Chem. Centralbl. 1879 p. 682.

untergesetzten Literflasche sammelt. Aus dem Hahn *E* lässt man nach dem Becken *B* soviel Wasser durch das Rohr *e* zufliessen, dass es aus *d* heiss abläuft. Das Kühlwasser tritt durch das Rohr *f* in den Kühler *C*, fliesst durch *g* zur Schlange *D* und durch das Rohr *h* wieder ab. Ist fast 1 Liter überdestillirt, so füllt man bis zur Marke auf und bestimmt den Alkoholgehalt mittelst Alkoholometer. Die zurückgebliebene Maische lässt man durch Hahn *c* abfliessen. —

M. Baswitz und M. Delbrück[1]) liefern eine kritische Beschreibung des neuen gusseisernen continuirlichen Brennapparats von Gebr. Siemens & Co. Der Apparat bezweckt die Entgeistung alkoholhaltiger Flüssigkeiten aller Art, eignet sich speciell zur Verarbeitung von Kartoffel-, Mais-, Melasse-, Korn- und Rübenmaischen und Elutionslaugen, unter Erzeugung eines Produkts bis zu 88 Proc. Stärke ohne besonders eingeschalteten Dephlegmator und bis zu 94 Proc. mit demselben. Der Apparat zerfällt in drei eng aneinander geschlossene und übereinander combinirte Haupttheile: in den Vorwärmer *A*, die Maischcolonne *B* und den Rectificator *C*. *A*, *B*, *C* sind aus gusseisernen Stücken gebildet, die sich ihren verschiedenen Zwecken entsprechend unter einander in der Form unterscheiden; sie sind durch gefirnisste Pappe gegen einander gedichtet und werden durch lange Bolzen zusammengehalten. Beim Betriebe stehen die Kammern des Vorwärmers *A*, sowie ein Theil des Untersatzes voll heisser Schlempe, die anderen Kammern dagegen und der übrige Theil des Untersatzes voll kalter, demnächst zu entgeistender Maische, welche dadurch, dass sie der oberhalb und unterhalb benachbarten, siedend heissen Schlempe einen grossen Theil ihrer Wärme entzieht, eine vollkommene Vorwärmung erfährt, ehe sie in die Entgeistungscolonne *B* gelangt. Demgemäss tritt die mittelst Pumpe zugeführte Maische in den Vorwärmer, passirt nach einander in Form eines das Kernrohr *D* ringförmig umschlängelnden Bandes die Passagen, fällt in den Untersatz hinab, passirt einen Theil desselben und tritt durch eine weite Oeffnung nach der Mitte zu in das Kernrohr *D*, steigt in demselben aufwärts und ergiesst sich in die Maischcolonne *B*. Diese Colonne *B* besteht aus einer Anzahl übereinander gestellter Gefässstücke (Einsätze) mit beiderseitig offenem Kernrohr und ringförmigem, gelöchertem Horizontalboden. Der Raum unter diesem Boden dient zum Abfangen und zur Aufnahme der aus der darunter liegenden Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe, während der Raum über dem Boden die Aufnahme der zu entgeistenden Flüssigkeit selbst bezweckt. In jedem dieser Einsätze kann die der Entgeistung unterliegende Flüssigkeit beim Durchgange durch den Apparat nur ringförmig um den Kern herum circuliren und zwar nach *einer* Richtung und auch nicht ganz herum, weil eine vertikale Rippe den ringförmigen Zusammenhang dieser Flüssigkeit verhindert, wo hingegen eine untere

1) M. Baswitz und M. Delbrück, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 9 p. 158; 11 p. 193 (vergl. auch Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 2 p. 22).

Oeffnung die Verbindung derselben mit der in dem tiefer liegenden Einsatze befindlichen Flüssigkeit vermittelt. Die besagte Oeffnung ist so geformt und geordnet, dass alle in der Maische etwa enthaltenen Stücke, Besenreiser, Kartoffelschwänze etc. ungehindert mit nach unten gelangen. Vermöge dieser Construktion der Maischcolonne unterliegt die in Form eines sehr langen Bandes darin befindliche Maische derart der Entgeistung durch die im untersten Theile von *B* bei *o* mittelst kupferner Dampfschlange zugeführten und nach oben wirkenden Dämpfe, dass die Wärme, welche das unterste Stück dieses Bandes entgeistet, immer wieder benutzt wird, um ein darüber liegendes Bandstück weiter zu entgeisten, ohne dass eine Vermischung benachbarter Bandstücke eintritt. Dies hat zur Folge, dass die Entgeistung erstens ausserordentlich vollkommen und zweitens unter Aufwand von verhältnissmässig nur sehr wenig Wärme (Dampf) vor sich geht. Aus dem untersten Theile der Maischcolonne *B* tritt die vollkommen entgeistete Maische als Schlempe in den Vorwärmer, passirt die Kammern desselben unter Abgabe einer bedeutenden Menge Wärme an die in den zwischenliegenden Maischkammern befindliche, demnächst zu entgeistende, kalte Maische und fliesst bei continuirlichen Apparaten erhöht aus dem Schlempe-Abflussrohr continuirlich ab, während sie bei periodischen Apparaten aus einem an den Untersatz *c* angesetzten Ablassventile periodisch abgelassen wird. Die Kammern des Vorwärmers haben geneigten Boden, Maische sowol wie Schlempe passiren ihn von oben nach unten; es können sich daher in den Kammern keine Ablagerungen bilden, Stücke, Treber, Besenreiser etc. gehen vielmehr mit in den Untersatz, welcher dieselben, als erweiterter Sack wirkend, zurückhält; alle 3 bis 4 Wochen entfernt man dieselben unter Oeffnen der Raumlöcher am Untersatze. Der über den Einsätzen von *B* durch einfache Ringe gebildete Raum dient als Steigraum. Der Apparat steht beim Betriebe bis zum Maischstandglase voll Maische. Die aus der Maische sich entbindenden alkoholhaltigen Dämpfe steigen behufs Verstärkung in den Rectifikator *C* über; derselbe besteht aus einer Anzahl Gusseisenstücke, welche derartig zusammengestellt sind, dass eine Reihe von Kammern gebildet wird, die theils als Passage für die aus der Maischcolonne *B* aufsteigenden Dämpfe dienen, theils die Aufnahme von Kühlwasser bezwecken, welches den Dämpfen ihren Wärmeüberschuss benimmt und den Vorgang der Rektifikation vermittelt. Die erstarkten Dämpfe gehen in den Spirituskühler zur Verdichtung über, während das im Rektifikator gebildete Phlegma sich auf den Böden der resp. Kammern sammelt und, so weit es nicht wieder durch den Process der Rektifikation verdampft wird, auf den Böden zurückfliessend, durch ein innen liegendes Rohr in die Maischcolonne zurücktritt. Indem wir bezüglich der weiteren Details der Construktion des Apparates auf die mit guten Abbildungen versehene Abhandlung in der Zeitschrift für Spiritusfabrikation verweisen, bemerken wir, dass der Apparat auf der Versuchsstation in Bliesdorf mehrere Monate, ohne Anstände zu ergeben,

gearbeitet hat. Seine Leistungsfähigkeit bei der Destillation von einer 11 Proc.-Vol. enthaltenden Maische zu einem Produkte von 89,2 Vol.-Proc. folgt aus nachstehender Zusammenstellung: Auf 1 Hektoliter Maische kamen

Calorien	23,585
Kohle in Kilogrm.	6,75
Kühlwasser in Litern . . .	267,7
Schlempe „ „ . . .	137,7
Zeit in Minuten	8,2

Der Apparat brennt rein ab, giebt zu keinen Betriebsstörungen durch Verstopfung Anlass und ist weit wohlfeiler (1/6) wie ein gleicher Apparat aus Kupfer. —

Der neue Universal-Maisch-Destillirapparat von R. Ilges ist von Lindenmeyer[1]) (in Heilbronn a/N.) einer genauen Prüfung (nach Delbrück's Methode) unterworfen worden. 100 Liter Maische von 3,9 Vol.-Proc. Alkoholgehalt, nahmen, um ein Destillat bis zu 93,2 Vol.-Proc. zu erhalten, in Anspruch an

Calorien 16,412
Kühlwasser 101,7 Liter
lieferten Schlempe 126,9 Liter
und brauchten an Zeit 6,9 Minuten.

Der Apparat brennt rein ab, alle Regulatoren (der Dampf- und der Maischregulator, der Schlemperegulator) fungirten vollständig glatt, so dass Verf. den Apparat auf das Angelegentlichste empfehlen kann und zu weiterer Auskunft bereit ist. — Nach C. F. Hecht[2]) (D. R. P. Nr. 4681) ist es von Wichtigkeit, dass die in den Destillirapparat eingeführte Maische schnell erhitzt werde. Zu dem Ende soll sie zunächst in zwei über einander angebrachte Schüsseln und erst dann auf die darunter liegenden Destillationsteller fliessen. — R. Ilges[3]) (in Köln-Bayenthal) construirte eine Destillircolonne (D. R. P. Nr. 3537). Dieselbe[4]) enthält zwei Systeme von Böden, welche zum Auffangen und Weiterbefördern der Dämpfe dienen, und zwar sind die ersteren 7 Böden *i* an die Colonne selbst, die 6 anderen Böden (Fig. 86 und 87) *h* aber an dem Rohr *g* befestigt. So weit die Böden über einander greifen, sind sie mit 6 Millim. weiten Löchern versehen. Der Dampf tritt durch das Rohr *o*, die Maische durch den Ansatz *l* ein und fliesst aus dem Ueberlauf *m* ununterbrochen ab; nur die schwereren Theile werden durch den Hahn *n* abgelassen. Der Betrieb des Apparates gestaltet sich nun folgendermaassen: Zu Anfang des täglichen Betriebes ist die Destillircolonne *B* bis etwa zum zweit oberen Boden *h* noch mit der letzten Maische des vorhergehenden Tages gefüllt. Durch den Stutzen *o* wird nun anfangs wenig, bald aber die bestimmte ausprobirte Menge Wasserdampf, welche für den regelmässigen Betrieb erforderlich

1) Lindenmeyer, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 16 p. 257.
2) C. F. Hecht, Dingl. Journ. 235 p. 48.
3) R. Ilges, Dingl. Journ. 235 p. 50.
4) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 760.

ist, unter den untersten Boden *i* eingelassen. Durch die vielen Löcher des letzteren strömt der Dampf in die Maische und zunächst unter den

Fig. 86.

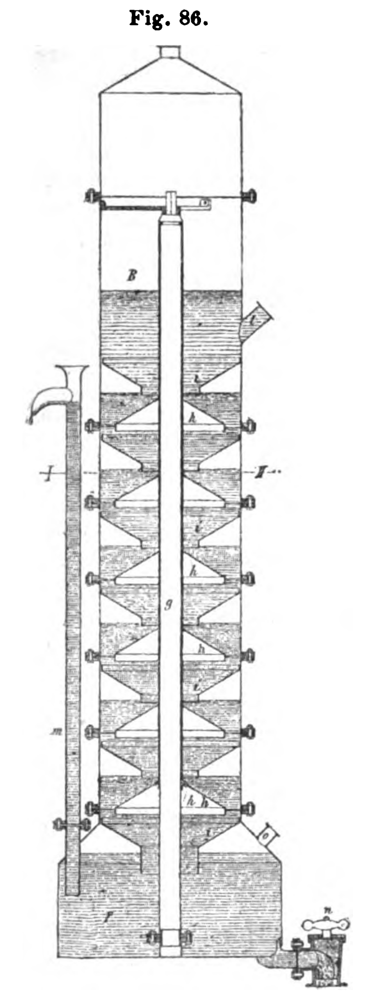
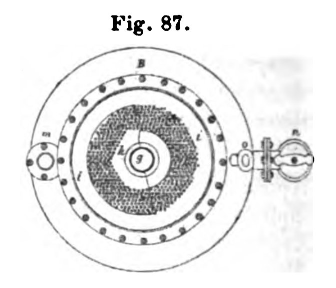


Fig. 87.



untersten Boden *h*, von hier ebenso unter den nächsten Boden *i* u. s. f. nach dem freien Dampfraum im oberen Theile der Destillircolonne. Allmälig füllen sich die Höhlungen aller Böden *h* und *i* mit Dampf, wodurch sich die Maische derart hebt, dass die Mündung des Rohres *l* verschlossen wird, durch welche die kalte Maische in die Destillircolonne *B* eintritt, sofort erwärmt, zum Kochen erhitzt und, indem sie nach und nach von einem Siebboden zum andern sinkt, ihres Alkoholgehaltes durch die aufsteigenden Dämpfe immer mehr beraubt wird. Nachdem die Maische den untersten Boden *i* passirt hat, wo sie mit reinem Wasserdampf zusammengetroffen, tritt sie als Schlempe in den Cylinder *F* ein und durch das Rohr *m* nach der Schlempegrube aus. —

Wagner u. Co. und Ballerstedt[1]) construirten einen Reinigungs- und Controlapparat für Brennereibetrieb (D. R. P. Nr. 2305 vom 21. December 1877). Der regulirbare Reinigungsapparat, von welchem Fig. 88 bis 90 Grundriss, Vertikalschnitt mit theilweiser Ansicht, bezieh. Seitenansicht darstellen, besteht aus dem mit dem Abflussrohr der Kühlschlange verbundenen Einflussrohr *a*, an dem unten zwei Glasröhren *b*, oben zwei kupferne Röhren *d* sitzen, welche durch das Rohr *c* mit dem eigentlichen Reinigungsapparat *A*

---

1) Wagner und Co. und W. Ballerstedt, Dingl. Journ. 235 p. 49.

verbunden sind. Der Behälter F ist zur Aufnahme desjenigen Branntweines bestimmt, der als nicht tauglich der Maische wieder beigefügt werden soll. Der von der Kühlschlange kommende Branntwein ist auf seine Stärke an dem in dem einen Glascylinder b schwimmenden Alkoholometer zu prüfen. Die Rohre d und der Blechmantel e haben Löcher, um die aus dem Spiritus aufsteigenden Gase entweichen zu lassen. Der hölzerne Reinigungsapparat A hat 4 Abtheilungen, und zwar nehmen f und g den zu- und abfliessenden Alkohol auf, während die beiden mittleren Abtheilungen k und l mit Wolle und Thierkohle gefüllt sind. Diese Filterstoffe werden durch die mittelst der Kurbeln und Schrauben h und i

Fig. 88.

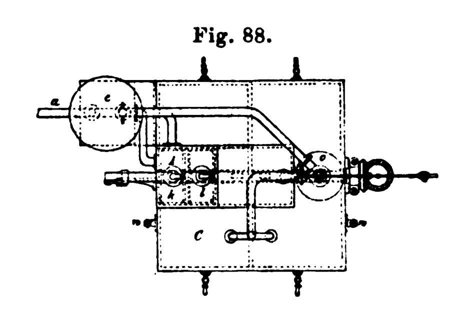


Fig. 90.

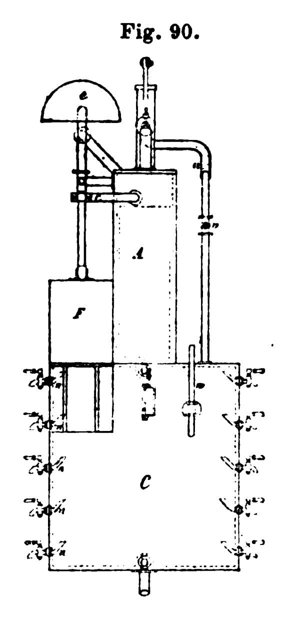
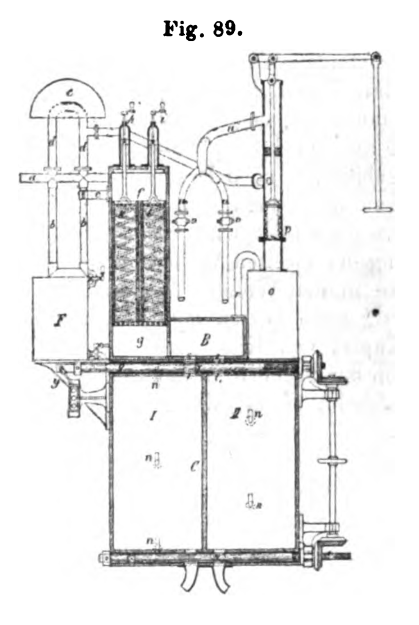


Fig. 89.



zu bewegenden Deckel nach Bedarf zusammengedrückt oder durch die eingelegten Spiralfedern gelockert. Der aus diesen Filtern abfliessende Spiritus geht durch den mit Wolle gefüllten Behälter g, um etwa mitgerissene Kohlen zurückzuhalten, dann in den Behälter B, von welchem aus ein Rohr r zu dem Kasten o führt. Mittelst der kleinen Luftpumpe p wird in diesen drei Räumen g, B und o die Luft entsprechend verdünnt, um den Durchfluss des Spiritus zu

regeln. Zur Messung der durchfliessenden Spiritusmengen liegt in dem Deckel des in zwei gleiche Abtheilungen geschiedenen Behälters *C* eine genau ausgebohrte Röhre, in welcher eine massive Spindel *q* bewegt werden kann. Letztere hat eine Durchbohrung *z*, während sich in dem Behälter *B* zwei Oeffnungen s, s_1, die mit den Oeffnungen t, t_1 in *C* correspondiren, befinden. Steht nun die Oeffnung *z* zwischen *s* und *t*, so fliesst der Spiritus nach Abtheilung *I*, während bei der Stellung $s_1\ t_1$ derselbe nach Abtheilung *II* des Behälters *C* fliesst. Dieselbe Vorrichtung befindet sich im Boden des Behälters *C*. Da nun die beiden Spindeln *q* und q_1 mittelst Winkelräder verbunden sind, so ist leicht ersichtlich, dass die obere Spindel nur Flüssigkeit in Behälter *I* lassen kann, wenn diese Abtheilung unten geschlossen, und ebenso ein Abfliessen unten nur möglich ist, wenn *I* oben geschlossen ist. Es kann also kein Branntwein abgelassen werden, wenn oben solcher zufliesst. Die obere Spindel *q* ist mit einem geschlossenen Hubzähler mittelst des Hebels *y* verbunden, welcher angiebt, wie oft der Behälter *C* gefüllt ist. Die Verbindung der beiden Behälter mit der äusseren Atmosphäre wird durch das Gabelrohr *u* hergestellt, dessen beide Schenkel durch die Hähne *v* abgeschlossen werden können. An jedem Theilbehälter von *C* befindet sich ein Glascylinder *w*, welcher in der Mitte durch ein Rohr mit dem Behälter *C* verbunden ist und im Innern ein Alkoholometer mit Thermometer enthält. In diesem Cylinder bleibt im unteren Theile auch nach dem Ablassen des Branntweines aus dem betreffenden Theilbehälter *C* noch Branntwein zurück, dessen Stärke dann noch so lange zu bestimmen ist, bis derselbe Behälter wieder mit frischem Branntwein gefüllt wird, was jedoch erst nach erfolgter Füllung und Leerung der zweiten Abtheilung geschieht. Ausserdem sind zu gleichem Zwecke in den Wänden der Behälter in verschiedener Höhe mehrere knieartig nach aussen gehende, mit einem Hahn versehene und durch eine Kapsel von Kautschuk verschliessbare Röhren *n* angebracht, in welchen der Branntwein auch nach Entleerung des zugehörigen Behälters zurückbleibt, so dass der Revisor noch längere Zeit nachher eine Probe entnehmen kann. —

W. Sennecke[1]) empfiehlt ein Verfahren zum Destilliren von alkoholartigen Flüssigkeiten (D. R. P. Nr. 5085), welches auf die bekannte Thatsache sich stützt, dass man das Abdampfen einer Flüssigkeit durch Umrühren derselben beschleunigt. In die zu destillirende Flüssigkeit bringt man ein kräftig, vertikal wirkendes Rührwerk, wodurch man stets neue Theile von unten nach oben befördert, die nun bei vermindertem Druck im Stande sind, zu verdampfen. Durch Verwendung derartiger vertikal wirkender Rührwerke bei den üblichen Blasenapparaten kann man den Abtrieb auf $^1/_3$ der Zeit und natürlich auch der Kosten reduciren. Es steht ferner fest, dass, wenn

1) W. Sennecke, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 11 p. 203; Industrie-Blätter 1879 Nr. 27 p. 241.

eine alkoholhaltige Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkt, der zwischen dem des Wassers und Alkohols liegt, verdampft wird, sich Alkohol und Wasser nicht im Verhältniss ihrer vorhandenen Quantitäten an der Verdampfung betheiligen, sondern dass der Alkohol in überwiegendem Maasse verdampft. Verdampft man aber eine alkoholhaltige Flüssigkeit unter ihrem Siedepunkte, aber bei einer Temperatur über dem Siedepunkte des Alkohols, so enthalten die entwickelten Dämpfe beinahe ausschliesslich Alkohol und fast gar kein Wasser. Eine derartige Verdampfung unter dem Siedepunkte ist aber, weil nur an der Oberfläche stattfindend, eine so langsame, dass sie trotz der so hochgradigen erzeugten Dämpfe für die Praxis ohne weiteres nicht anwendbar ist. Durch Anwendung eines vertikal wirkenden Rührwerkes wird der Process so beschleunigt, dass derartiger Abtrieb noch schneller verläuft als der bisherige Abtrieb einer Blase bei Siedehitze ohne Rührwerk. Da nun das Rührwerk gleichzeitig eine gleichmässige Vertheilung der Wärme in der Flüssigkeit bewirkt, so ist es ganz leicht, durch Regulirung des Dampfes* bezw. einer anderen Wärmezuführung die Temperatur der zu destillirenden Flüssigkeit stets unter dem Siedepunkt der letzteren, aber über dem Siedepunkt des Alkohols zu erhalten, wodurch eine Entwickelung fast reiner Alkoholdämpfe erzielt wird. Beim Siedepunkt des Alkohols und etwas darüber verdampfen aber keine Fuselöle, und wenn man daher den Vorlauf für sich auffängt, kann man, wie der Patentträger sagt, nach dem in Rede stehenden Verfahren aus Maischen direkt Sprit gewinnen. Bei diesem Verfahren ist eine zweite Blase zum Verstärken selbstverständlich überflüssig, und man kann die Alkoholdämpfe gleich in einem Schlangenrohr durch die zweite Blase führen, die dann nur als Vorwärmer und anfangs als Dephlegmator dient. —

Joachim Emil Berlien[1]) (in Altona) nahm ein Patent auf ein Spiritusreinigungsverfahren (D. R. P. Nr. 7809). Durch dieses neue Verfahren will man auf eine viel einfachere und wirksamere Weise die Reinigung des Rohspiritus erzielen, als dies durch die bisher gebräuchliche, sehr umständliche und theuere Kohlenfiltration und durch andere Methoden der Fall ist. Es besteht darin, dass man dem Rohspiritus Silbernitrat zusetzt, und zwar je nach Qualität und Stärke des Spiritus in dem Verhältniss von 20 bis 50 Grm. auf 10,000 Liter Rohspiritus. Für den praktischen Gebrauch stellt man am besten eine Lösung im Verhältniss von 10 Theilen Silbernitrat auf 100 Theile Wasser her. Nach der Zumischung wird der Rohspiritus in den bekannten dazu dienenden Apparaten in hochgrädigen Sprit übergeführt. Der auf diese Weise erzeugte Feinsprit besitzt nach dem Patentinhaber „einen bisher nicht erreichten Grad von Geruchlosigkeit“. Das neue Verfahren sei auch mit gleichem Erfolg für Sprite und zwar in der Weise anwendbar, dass ein verschwindend geringer Zusatz, nämlich 0,50 Grm. Silbernitrat auf 500 Liter Sprit, der schlechtesten

1) Joachim Emil Berlien, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1880 Nr. 2 p. 25.

Waare alle üblen Gerüche benehmen. Bei Sprit, welcher aus sehr guter Rohwaare gearbeitet ist, wird der Erfolg bereits durch Zusatz von 0,005 Grm. auf 500 Liter Sprit erzielt. Für den praktischen Gebrauch stellt man auch in diesem Falle schwache Lösungen von Silbernitrat in Wasser dar. — W. Engelke[1]) liess sich eine Entlutterungscolonne patentiren (D. R. P. Nr. 5504). — Nägeli[2]) (in Wegeleben) construirte einen continuirlichen Destillationsapparat (D. R. P. Nr. 4582) zum Abtrieb der alkoholischen Laugen des Elutionsverfahrens. Den untersten Theil des Apparats bildet die Heizkammer, in der die Laugen durch in Röhren strömenden, also indirekten Dampf zum Sieden erhitzt werden. Um ein Uebersteigen des Schaumes in der Colonne zu verhüten, ist über der Heizkammer noch eine weitere „Schaumkammer" angeordnet. Der Abfluss der Schlempe wird durch einen Schwimmer regulirt. Die Colonne bietet nichts Neues. — Der continuirlich wirkende Feinsprit-Apparat von L. Engel[3]) (in Rothenburg a/S.) (D. R. P. Nr. 3163) arbeitet mit drei über einanderliegenden, durch Siebböden von einander geschiedene Blasen, über denen der Fuselbehälter angeordnet ist. In die untere Blase wird Dampf geleitet, in die zweite tritt der Alkohol in feiner Vertheilung ein, wird hier vom Dampf durchspült und nach oben gedrückt. Die oberen Abtheilungen des Apparats sind mit Wasserkühlung und Rücklauf versehen. Er soll 1—20 Liter Rohsprit pro Millimeter rektificiren. — Pierre u. Puchot[4]) beobachteten in dem Vorlauf der Destillation von Alkohol, welche ölig sind und scharf schmecken, mitunter auch Produkte, welche die grösste Aehnlichkeit mit Thee haben. Die Verff. haben ganz ähnliche Produkte auf synthetischem Wege erzeugen können, indem sie vom Aldehyd ausgingen. In einen mit Rückflusskühler versehenen Ballon wurden 250 Grm. Alkohol und 25 Grm. Aldehyd mit einigen Tropfen Kalilösung gebracht, und das Ganze dauernd erhitzt. Die Mischung wurde bald grün, dann gelb und orange. Man setzte hierauf 100 Grm. Wasser zu und erhitzte noch einige Zeit. Das so erhaltene Produkt färbte die Haut gelb und zwar ganz so, wie die oben erwähnte Flüssigkeit. Hauptbedingung für den Erfolg ist, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch sei. Diese ist auch in der Industrie erfüllt, denn man pflegt dem Alkohol vor der Rektifikation Kalk oder kohlensaures Natron zuzusetzen. Die Mischung im Ballon wurde nun destillirt, wobei zuerst ein farbloses, später ein gelbgrünes, chlorähnlich aussehendes Destillat überging, welches stark pfefferartig schmeckte. Aus der wässerigen Flüssigkeit in der Retorte schied sich eine rothe Substanz von syrupartiger Consistenz ab, und durch Eindampfen wurde noch mehr davon erhalten; dieselbe ist nichts

1) W. Engelke, Dingl. Journ. 235 p. 48.
2) Nägeli, Zeitschrift f. Spiritusfabrikation 1879 Nr. 17 p. 276.
3) L. Engel, Zeitschrift f. Spiritusfabrikation 1879 Nr. 17 p. 276.
4) Pierre und Puchot, Compt. rend. LXXXVIII p. 777; Monit. scientif. 1879 Nr. 450 p. 632; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1018 p. 238.

anderes als Aldehydharz, wie die Verff. durch Vergleichung dargethan. —

Hugo Schrötter[1]) constatirte eine im Fuselöle enthaltene Base. Aus den höher (über 140°) siedenden Antheilen des Runkelrübenfuselöles konnte er eine Flüssigkeit isoliren, welche aus mindestens zwei basischen Körpern, $C_8H_{12}N_2$, und $C_{10}H_{16}N_2$, bestehen; davon wurde ein krystallisirtes Sulfat, $C_8H_{12}N_2(H_2SO_4)_2$, gewonnen. — Briem[2]) giebt eine ausführliche Schilderung der Rübenbrennerei. — Poirier-Polema[3]) bringt auf die Melassenbrennerei sich beziehende Mittheilungen. — L. Köller[4]) (in Brunn bei Wien) bringt, wie er es schon früher[5]) gethan, weitere Mittheilungen über die Verwerthung der Weinrückstände in Branntweinbrennereien (namentlich auch Weinsäure). — Fr. Schwackhöfer[6]) beschreibt die Destillationsapparate zur Tresterverarbeitung. — V. Marcano und A. Muntz[7]) machen auf die Verwendbarkeit der Bananen zur Spiritusfabrikation aufmerksam. 100 Kilo der reifen Früchte können 9 Liter Alkohol zu 96 Proc. liefern. Corenwinder[8]), der sich früher schon mit der Analyse der Bananen beschäftigte, bestätigt obige Angaben. —

F. Pampe[9]) (in Berlin) veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über die Theorie des Destillationsprocesses (und ihre Anwendung auf die Construktion und den Betrieb des Destillirapparats). Ueber diese wichtige Arbeit werden wir erst nach deren Beendigung referiren. — R. Ilges[10]) beschreibt ein Verfahren zur Messung des Wärmeverbrauches der Destillirapparate. — Georg Holzner[11]) veröffentlichte eine Tabelle zur Bestimmung des Alkoholgehaltes geringhaltiger Weingeistsorten etc. nach Gewichtsprocenten aus dem spec. Gew. bei 14° R. = 17,5° C. bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. —

M. Delbrück[12]) bespricht die Zusammensetzung des

1) Hugo Schrötter, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1431; Dingl. Journ. 234 p. 77; Chem. Centralbl. 1879 p. 614.
2) Briem, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 8/9 p. 599; 10 p. 716.
3) Poirier-Polema, Zeitschrift des Vereins f. die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, redig. von Karl Stammer 1879 Nr. 11 p. 1074.
4) L. Köller, Zeitschrift f. Weinbau und Kellerwirthschaft 1878 Nr. 15 p. 280; 16 p. 297.
5) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 549.
6) Fr. Schwackhöfer, Zeitschrift f. Spiritusfabrikation 1879 Nr. 17 p. 271.
7) V. Marcano und A. Muntz, Monit. scientif. 1879 Nr. 447 p. 294.
8) Corenwinder, Monit. scientif. 1879 Nr. 447 p. 302.
9) F. Pampe, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 3 p. 38; 5 p. 66; 8 p. 137; 10 p. 176; 13 p. 221.
10) R. Ilges, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 19 p. 300.
11) Georg Holzner, Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 16 p. 418.
12) M. Delbrück, Zeitschrift f. Spiritusfabrikation 1879 Nr. 20 p. 309.

Roggens mit Rücksicht auf die Herstellung von Presshefe. Aus der hochinteressanten Arbeit geben wir folgenden Auszug. Frühere Forscher haben nachgewiesen, dass die Gersten selbst aus engeren Bezirken sich durch sehr verschiedenen Proteïngehalt auszeichnen. Das Nämliche gilt auch vom Roggen, dem Hauptrohstoff der Fabrikation der Presshefe. In den nachfolgenden Tabellen sind 6 Analysen von Roggenmehlsorten, und 4 von Roggensorten zusammengestellt Eine Trennung des Roggenmehls vom Roggen hat deshalb stattgefunden, weil möglicherweise die Art des Mahlens einen Einfluss auf die quantitative Zusammensetzung gehabt haben kann, so dass Roggenmehl und Roggen nicht unmittelbar vergleichbar waren.

α) Roggen.

	I.	II.	III.	IV.	
Stärke . .	62,4	61,8	64,2	62,5	
Proteïn . .	6,6	13,5	9,4	10,0	
Wasser . .	12,4	12,0	14,7	12,8	
oder auf Trockensubstanz berechnet					Mittel
Stärke . .	71,2	70,2	75,3	71,7	72,1
Proteïn . .	7,5	15,3	11,0	11,5	11,3

β) Roggen-Mehl.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Stärke .	66,6	61,5	63,2	60,3	65,9	66,8	
Proteïn .	7,4	16,9	13,5	9,6	10,5	9,1	
Asche .	1,2	1,9	1,6	1,4	1,7	1,8	
Wasser .	14,0	14,6	13,1	12,4	13,2	14,3	
oder auf Trockensubstanz berechnet							Mittel
Stärke .	77,4	72,0	72,7	68,8	75,9	78,0	74,13
Proteïn .	8,6	19,8	15,5	11,0	12,1	10,6	12,93
Asche .	1,3	2,2	1,8	1,6	2,0	2,1	1,83

I. Roggenmehl aus einer Presshefenfabrik (schlechte Hefenausbeute)
II. „ „ derselben Presshefenfabrik (gute Ausbeute)
III. „ „ Odessaer Roggen
IV. „ „ Schwedischem Roggen
V. „ „ Amerikanischem „
VI. „ „ Französischem „

Der Proteïngehalt im Mehl steigt von 8,6 Proc. bis auf 19,8 Proc., im Roggen von 7,5 auf 15,3. Dabei erscheinen beide Grenzfälle durchaus nicht als abnorm, denn im Mehl findet sich auch Nr. III mit 15,5 Proc. Man vergegenwärtige sich nur, dass 100 Pfd. Roggen demnach entweder 6,6 Pfd. Proteïn oder auch 13,5 Pfd. Proteïn enthalten können, und wundere sich fortan nicht mehr, wenn der eine Roggen auch nur die halbe Ausbeute an Presshefe liefert. Dass ein direkter Einfluss des Proteïngehaltes auf die Hefenausbeute statt hat, geht daraus hervor, dass dem Verf. die Mehlproben I und II zur Untersuchung zugingen, um festzustellen, welchem Umstande ein durch Verwendung der Nr. I entstandener ausserordentlicher Abschlag der Hefenausbeute zuzuschreiben sei. So erscheint es denn durchaus rationell, wenn die Presshefefabriken ein möglichst vielfaches Gemisch von

Roggensorten durcheinander maischen, denn auf diese Weise wird der Fehler des einen Roggens durch den Ueberschuss des anderen ausgeglichen. Rationeller dürfte es jedoch sein, durch Analyse den Stickstoffgehalt resp. Proteïngehalt festzustellen und nun zu bestimmen, ob die vorliegende Sorte allein zu maischen oder etwa durch einen stickstoffreicheren Roggen zu ergänzen sei. Wie der Verf. in einer früheren Arbeit[1]) gezeigt hat, ist die Presshefenfabrikation in der Ausnutzung der Proteïnstoffe ihres Rohmaterials noch weit zurück, denn bald 50 Proc. der Eiweisskörper bleiben bei dem Maischprocess ungelöst. Man weiss, wie sorgfältig in der Presshefenfabrikation auf die Einhaltung einer bestimmten Maischtemperatur gehalten wird, dass aber diese Manipulation je nach Verhältnissen variirt werden muss. Die Maischtemperatur hat hierbei zweierlei Erfordernisse zu erfüllen, es soll einmal die Stärke, dann auch das Eiweiss gelöst werden. Durch eine hohe Maischtemperatur wird man den Betrag der gelösten Stärke erhöhen, durch eine niedere Maischtemperatur den Betrag der gelösten Eiweisskörper steigern. Die Stärke ist ungedämpft, und je höher die Temperatur, um so näher wird das Stärkemehl der Aufquellung (Verkleisterung) gebracht. Das Eiweiss löst sich wahrscheinlich am vollkommensten bei einer Temperatur von 30 bis 40° R.; je mehr diese Grenze überschritten wird, um so mehr wird auch Eiweiss, welches an und für sich im Rohmaterial löslich vorhanden war, oder auch bereits zur Auflösung gebracht war, wieder ausgeschieden werden. Je längere Zeit die Ueberschreitung der passenden Temperatur währt, um so stärker wird die Eiweisscoagulirung sich geltend machen. Verf. zieht hieraus den Schluss: „Je stickstoffreicher der Roggen, um so höher darf die Maischtemperatur sein; je stickstoffärmer, um so niedriger muss sie gehalten werden.“ Ja es ist eine Veränderung der Maischmanipulation in dem Sinne, dass die Stärkelösung und die Eiweisslösung, welche bisher in einem Maischakt verbunden waren, in zwei Akte zerlegt werden, als entschieden zu Versuchen einladend zu bezeichnen. Es liegt schon ein Patent, welches in diesem Sinne arbeitet, vor, nämlich das v. Hirsch[2]). Obgleich Verf. nicht glaubt, dass die dort beschriebene Manipulation von praktischer Bedeutung ist; — es sollen nämlich die Eiweisskörper mittelst einer Kochsalzlösung ausgezogen werden, so sei doch der Grundgedanke, *der doppelte Maischakt*, beachtenswerth (vergl. die Meinung V. Griessmayer's über das Hirsch'sche Patent; vergl. Seite 846). Verf. schlägt nun vor, das Mehlgemisch zunächst bei 30—40° R. mit möglichst viel Wasser, eventuell der zu verwendenden Schlempe einzuteigen, die entstehende Auflösung der Eiweisskörper durch Filtration (unter Druck) oder Decantation, von den Trebern zu trennen und für sich zu kühlen. Der Rest, die fast alle Stärke enthaltenden Treber wären dann in Hochdruckapparate zu

---

1) Zeitschrift f. Spiritusfabrikation 1878 p. 8.
2) Jahresbericht 1878 p. 889.

bringen und dort unter Einhaltung der Maischmanipulation der Spiritusfabriken zu vermaischen. Kleinere Presshefefabriken werden ja schwerlich in der Lage sein, die hierzu voraussichtlich erforderlichen kostbaren Fabrikanlagen zu schaffen, für die Grossindustrie liegen aber genug Gründe vor, nach einer höheren Ausnutzung des Rohmaterials zu streben. Zieht man in Betracht, dass nur 10,7 Proc. des in dem Rohmaterial vorhandenen Eiweisses in das Produkt übergehen und dass diese 10,7 Proc. eine Hefenausbeute von 8—10 Pfd. Presshefe pro 100 Pfd. gemaischten Mehles liefern, so ist es einleuchtend, dass wenn man auch nur die Hälfte des in dem Rohmaterial vorhandenen Stickstoffs in die zu producirende Hefe bringt, damit eine Ausbeute von 50 Pfd. Presshefe pro 100 Pfd. Mehl erzielt werden könnte. —

Fr. Reichenkron[1]) erhielt ein Patent auf ein Verfahren und Apparat zum Conserviren von Hefe. Das Trocknen der Hefe, um sie zu conserviren, ohne ihre Keimfähigkeit zu beeinträchtigen, scheiterte bisher daran, dass beim Trocknen bei verhältnissmässig niederer Temperatur die Hefe sich zersetzte durch beginnende Fäulniss, während beim schnellen Trocknen, also bei verhältnissmässig hoher Temperatur, die Hefe eben infolge der hohen Temperatur und der damit verbundenen Coagulirung der eiweissartigen Bestandtheile derselben getödtet wurde, d. h. ihre Keimfähigkeit verlor. Der Patentträger bringt nun die Hefe nach Entfernung des anhaftenden Wassers durch einfaches Auspressen in einem Leinwandbeutel schnell in einen Zustand feiner Vertheilung, so dass das sofort erfolgende Trocknen selbst bei niedriger Temperatur nur verhältnissmässig kurze Zeit erfordert. Die feine Vertheilung der Hefe wird dadurch hervorgebracht, dass diese ein Sieb passirt und dadurch in fadenförmige Form gebracht wird. Die auf einem Brett aufgefangenen Hefenfäden werden dann sofort in gelinder Hitze schnell und leicht getrocknet und behalten die Keimfähigkeit. Die Maschine zur Herstellung solcher fadenförmig zertheilten Hefe zum Trocknen derselben besteht im Wesentlichen aus einem Cylinder mit sich verengenden und mit einem Sieb oder einer fein gelochten Platte verschlossenen ovalen Mundstück, so dass wol eine grössere Anzahl Löcher neben einander, nicht aber übereinander vorhanden sind. Im Cylinder, der hinten verschlossen und auf den ein Fülltrichterrumpf aufgesetzt ist, ist eine Schnecke drehbar angeordnet, welche die eingebrachte Hefe nach dem Mundstück zu presst und aus demselben in Fadenform auszutreten zwingt. — Marquardt[2]) (in Hannover) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 6622) auf ein Verfahren der Hefebereitung. Das Wesentliche des Inhalts der Patentbeschreibung beruht auf der Beobachtung, dass die in ziemlich bedeutender Menge in den trockenen Malzkeimen enthaltenen Proteïnstoffe

1) Fr. Reichenkron, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 310; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 91; Dingl. Journ. 232 p. 189.

2) Marquardt, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1879 Nr. 16 p. 260; Industrie-Blätter 1879 Nr. 45 p. 401.

in Dextrose sowol, wie auch in alkalienfreier Melasse von nicht zu hoher, d. h. 20—25 Proc. Balling nicht überschreitender Concentration auch bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen löslich sind; ferner dass das so gelöste und extrahirte Proteïn *peptonisch* und somit vollständig geeignet ist, als Nährmittel für die sich entwickelnde und wachsende Hefe zu dienen. Das zur gewerblichen und praktischen Verwerthung dienende Verfahren, um Malzkeime zur Bereitung der Hefe, d. h. sowol von Kunsthefe für Kartoffel-, Getreide- und Melassebrennereien als auch zur Bereitung von Presshefe durch Behandlung mit Glycose etc. zu benutzen, ist ausserordentlich einfach und im Folgenden beschrieben: Die Malzkeime werden mit Glycose- oder alkalienfrei gemachter Melasselösung von 10—20 Proc. Balling übergossen und ca. 18 Stunden unter mehrmaligem Umrühren der Maceration überlassen. Das Quantum der dazu nöthigen Glycose oder Melasse soll ungefähr so gross sein, dass der in ihr enthaltene Zucker mit den Malzkeimen gleichwichtig ist. Beispielsweise müsste man also von 15 Proc. Balling Glycoselösung 6—7 Liter für 1 Kilogrm. Malzkeime verwenden. Sobald die Maceration vollendet ist, wird, wenn man Presshefe erzeugen will, der Saft von den Fasern getrennt, d. h. ausgeschleudert oder ausgepresst; der klare Saft wird hierauf auf 20—24° R. erwärmt und mit obergähriger Hefe angestellt. Die Vergährung kann nach Belieben in weiten flachen Gährschiffen oder in Gährbottichen geschehen, im letzteren Falle aber mit Luftzuführung in die gährende Flüssigkeit. Die sich bildende, nach oben getriebene Hefe wird abgeschöpft, mit der auf dem Boden der Gefässe abgelagerten gemischt und wie gewöhnlich mit oder ohne Stärkezusatz ausgepresst. 100 Kilogrm. Malzkeime geben 25—35 Kilogrm. stärkemehlfreie, ausgezeichnet schöne und triebkräftige Presshefe. Handelt es sich um Bereitung von Kunsthefen für Kartoffel-, Mais- und Melassebrennereien, so verwendet man statt der eigens zubereiteten Glycose sogleich die süsse Kartoffel- oder Maismaische oder auch Melasse, welch' letztere natürlich durch Säurezusatz alkalienfrei gemacht sein muss. Man verfährt damit, wie vorhin beschrieben wurde, entfernt aber vor der Anstellung mit Hefe, der Raumersparniss in den Hefen- und Gährbottichen wegen, den grössten Theil der extrahirten Malzkeimtreber. Die so gebildete Hefenmaische behandelt man wie andere Hefenmaischen; doch ist es rathsam, auch in dieselbe Luft während der Gährung einzuführen. 100 Kilogrm. Malzkeime repräsentiren die Gährkraft von durchschnittlich 30 Kilogrm. bester frischer Presshefe, somit bringt 1 Kilogrm. Malzkeime so viel Proteïnstoffe in die Hefenmaische, wie $2^1/_2$ Kilogrm. Trockenmalz. Nach dem Vorhergesagten ist es selbstverständlich, dass man durch extrahirte Malzkeime jeder zur Vergährung vorbereiteten Melasse so viel Proteïn zuführen kann wie man will, so dass man dadurch eine schnellere und vollständigere Vergährung, somit eine grössere Alkoholausbeute erzielt, als ohne Zusatz von Malzkeimen. —

Hassall und Hehner[1]) nahm ein Patent (E. P. Nr. 4028) auf Verbesserungen in der Behandlung von Hefe. Bekanntlich werden Brauer bei heissem Wetter durch das Verderben der Hefe sehr geschädigt, und bestehen die hauptsächlichsten, der Aufbewahrung entgegenstehenden Hindernisse 1) in der Porosität derselben, indem die Hefe sich nur in einem halbflüssigen Zustand befindet und von unzähligen Bläschen von Kohlensäure durchdrungen ist, welche bei ihrem fortwährenden Entweichen dem Sauerstoff der Luft freien Zutritt zu allen Theilen der Hefe lassen; 2) in der raschen Entwicklung von Säure in der Hefe, wodurch dieselbe rasch sauer und für den Gebrauch des Brauers ungeeignet wird. Die Patentträger behandeln nun die Hefe in folgender Weise: Die die Hefe enthaltenden Gefässe werden theilweise mit Wasser von möglichst niederer Temperatur gefüllt, und zwar beträgt das Volumen des Wassers dreimal das der in dem Gefässe enthaltenen Hefe. Hefe und Wasser werden nun gut umgerührt und dann die Hefe 24 Stunden lang absetzen gelassen. Darauf giesst man das Wasser ab und giebt die Hälfte desselben an frischem Wasser zu, rührt wieder um und setzt stufenweise Kalkmilch, eine Sodalösung oder ein ähnliches Alkali zu, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagirt. Man fügt jetzt pro 50 Kilogrm. Hefe etwa 42 Grm. Salicylsäure oder Natriumsalicylat hinzu[2]). Die Hefe lässt man sich jetzt wieder absetzen und entfernt die überstehende Flüssigkeitsschicht nicht eher, als die Hefe gebraucht wird. Nach dem Abziehen der Flüssigkeit setzt man eine Mischung von gleichen Mengen Malzmehl oder Weizenmehl und Zucker im Verhältniss von 5 Kilogrm. pro 100 Kilogrm. Hefe hinzu und mischt es gründlich mit der Hefe. Die Hefe saugt die zucker- und stärkemehlhaltige Masse rasch auf und geht in den aktiven Zustand über, wie sich durch reichliche Entwicklung von Kohlensäure zu erkennen giebt. Um die Hefe sehr aktiv zu machen, kann man noch ein lösliches Phosphat, wie Natriumphosphat im Verhältniss von 225 Grm. pro 100 Kilogrm. Hefe zufügen. — W. Sennecke[3]) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 5073) auf ein Verfahren zum Emportreiben der Hefe in Maischen behufs Gewinnung derselben. Wie der Patentinhaber annimmt, werde bei dem gegenwärtig üblichen Verfahren der Hefenfabrikation etwa nur die Hälfte der erzeugten Hefe gewonnen, während bei der Erzeugung von Spiritus aus Kartoffeln, Mais etc. die dabei gebildete Hefe gänzlich verloren geht. In einer zur Hefenerzeugung angestellten Getreidemaische ist bis zu einer gewissen Zeit der Vergährung das specifische Gewicht der

1) Hassall und Hehner, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 12 p. 916; Chem. Zeit. 1879 Nr. 45 p. 670.

2) Seit Jahren bereits bedient man sich mit sichtlichem Erfolge der Salicylsäure zum Conserviren der Hefe. Die Red.

3) W. Sennecke, Zeitschrift f. Spiritusfabrikation 1879 Nr. 11 p. 202; Industrie-Blätter 1879 Nr. 28 p. 249.

Flüssigkeit ein solches, dass Hülsen, Cellulose und Hefe darin schwimmen, und durch die sich entwickelnde Kohlensäure bei der vorhandenen Klebrigkeit der Flüssigkeit gleichmässig durch einander gerührt werden. Bei fortschreitender Vergährung der Maische verringert sich das specifische Gewicht der Flüssigkeit und die Klebrigkeit immer mehr, bis schliesslich die leichtere Hefe noch bequem darin schwimmt, während Hülsen und Cellulose nur noch schwer sich suspendirt erhalten. Die zu dieser Zeit noch sehr starke Kohlensäureentwicklung treibt nun die leichtere Hefe an die Oberfläche und bis in die Schaumblasen, wohin nur einige besonders leichte Hülsen und Cellulosestückchen gelangen. Dies ist die für das Abschöpfen der Hefe günstige Periode, die einige Stunden andauert. Durch das Abschöpfen des leichten Schaumes wird nach und nach die Maische dicker, so dass eine entsprechend stärkere Kohlensäureentwicklung stattfinden müsste, um fortgesetzt Hefe an die Oberfläche zu treiben. Statt dessen aber entwickelt sich immer weniger Kohlensäure und das Abschöpfen hat ein Ende. Dies nun ist der Zeitpunkt, wo das patentirte Verfahren zur Anwendung kommt. Durch ein flach am Boden liegendes Schlangenrohr oder auf eine andere Art wird Luft in feiner Vertheilung mit genügendem Druck in die Maische geblasen. Hierdurch bildet sich von neuem Schaum, in welchem die Hefe emporgetrieben wird, und der wie früher abgeschöpft werden kann, so dass der grösste Theil der erzeugten Hefe gewonnen wird. Um die Maische zu verdünnen, ist ein Zufliessen von Wasser nöthig. Bei Kartoffel- und Maismaischen ist zur Zeit, wo das verringerte specifische Gewicht der Flüssigkeit ein Emporsteigen der Hefe gestatten würde, keine treibende Kraft vorhanden, da alsdann die Entwicklung von Kohlensäure fast ganz aufgehört hat. Durch Einblasen von Luft gelingt es auch hier, die Hefe an die Oberfläche zu treiben und grösstentheils zu gewinnen. — Rud. Schilling[1]) beschreibt auf Grund eigener Anschauung (das holländische Brennereiverfahren und) die Fabrikation von Presshefe[2]). —

Die Steuerfreiheit des Branntweins zu gewerblichen Zwecken, die seit Jahren angestrebt wurde[3]), ist für das Deutsche Reich (mit Ausnahme von Bayern, Württemberg, Baden und Elsass-Lothringen) nun erreicht. Das betreffende Regulativ wurde vom Bundesrath unterm 23. December 1879 beschlossen, es tritt mit dem 1. Januar 1880 in Kraft, während gleichzeitig alle bis dahin geltenden bezüglichen Bestimmungen in Wegfall kommen. Eine Rückvergütung der Branntweinsteuer bei der Ausfuhr von Essigsprit in das Ausland findet vom 1. Januar 1880 ab nicht weiter statt. Eine Aus-

---

1) Rud. Schilling, Zeitschrift f. Spiritusfabrikation 1879 Nr. 2 p. 20; Industrie-Blätter 1879 Nr. 23 p. 199.

2) Vergl. die Arbeit gleicher Tendenz von van Heumen und van Hasselt, Jahresbericht 1876 p. 794.

3) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 969 und 975.

nahme wird nur zu Gunsten derjenigen Fabrikate zugelassen, welche vor dem 10. Januar bezw. 1. Februar 1880 zur steueramtlichen Revision und Verschlussanlage gestellt sind und bis zum 1. April 1880 zur Ausfuhr gelangen.

Die allgemeinen Bestimmungen des Regulativs sind:

§ 1. Für Branntwein, welcher innerhalb des Gebiets der Branntweinsteuergemeinschaft zu gewerblichen Zwecken Verwendung findet, wird eine Vergütung der Steuer nach dem bei der Branntweinausfuhr geltenden Satze unter den nachstehenden Bedingungen und Controlen gewährt.

§ 2. Steuerfreier Branntwein darf zu allen gewerblichen Zwecken, ausgenommen die Bereitung von 1) Seifen, 2) Parfümerien, 3) alkoholhaltigen Fabrikaten, welche zum menschlichen Genuss dienen oder dienen können, verwendet werden.

Unter den Gewerben, welchen die Steuerfreiheit des verwendeten Branntweins gewährt werden kann, sind die hauptsächlichsten: 1) die Lack- und Politurfabrikation; 2) die Gewerbe, welche spirituöse Auflösungen verwenden, insbesondere die Hutmacherei, die Holz verarbeitenden Gewerbe, als Tischlerei, Pianofortefabrikation, Drechslerei, Stockfabrikation und dergl., die Goldleisten- und Rahmenfabrikation, die Fischbeinfabrikation, die Korbmacherei, die Leder verarbeitenden Gewerbe, die Buchbinderei; 3) die Zuckerfabrikation; 4) die Färberei und chemische Wäscherei; 5) die Theerfarben- (Anilin-, Naphtalin- und dergl. Farben-) Fabrikation; 6) die Fabrikation von Farblacken für Tapeten; 7) die Zündhütchenfabrikation; 8) die Weberei; 9) die Mineralölfabrikation; 10) die Fabrikation der nachfolgenden Chemikalien: a) des Chloroforms, b) des Jodoforms, c) des Chloralhydrats, d) des Aethers, e) des Collodiums, f) der essigsauren Salze, als des Bleizuckers, essigsauren Kalks, essigsauren Natrons, essigsauren Zinks, essigsauren Baryts, der essigsauren Thonerde u. s. w., g) des Hoffmannsgeistes, h) der sämmtlichen Alkaloide, i) der Salicylsäure, k) der salicylsauren Salze, l) des Tannins, m) der als Arzneimittel dienenden Extraktivstoffe, wie Jalappenharz, Skammonium und dergl.; 11) die Fabrikation von Essig und von Bleiweiss.

§ 3. Die Bewilligung der Steuervergütung ist dadurch bedingt, dass der Branntwein zuvor denaturirt, d. h. zum menschlichen Genuss untauglich gemacht worden ist. Die Denaturirung erfolgt durch Vermischung mit 10 Proc. Holzgeist, soweit nicht für bestimmte Gewerbe eine andere Vermischung zugelassen ist.

Fabrikanten, welche zu ihren Erzeugnissen theils mit 10 Proc. Holzgeist denaturirten (methylirten), theils in anderer Weise denaturirten Branntwein verwenden, müssen die betreffenden Fabrikationen in getrennten Lokalitäten betreiben. Des Weitern enthält das Regulativ besondere Bestimmungen für das Denaturirungsverfahren und die dabei zur Geltung kommenden Controlvorschriften, sowie endlich Strafbestimmungen. —

Literatur.

1) Zeitschrift für Spiritusindustrie. Organ des Vereins und der Versuchsstation der Spiritusfabrikanten in Deutschland. Unter Mitwirkung von M. Märcker, herausgegeben von M. Delbrück. Berlin 1879. Neue Folge II. Jahrgang. Verlag von Wiegandt, Hempel und Parey in Berlin.

2) Neue Zeitschrift für die österreichisch-ungarische Spiritusindustrie. Redigirt von M. Hatschek. Wien 1879. A. Hartleben.

3) Hand- und Hilfsbuch zur näheren Kenntniss der steuerpflichtigen Gewerbe, der Zuckerfabrikation, Branntweinbrennerei und Bierbrauerei für Steuerbeamte. Von W. Thiele, königl. Ober-Steuer-Controlor. Mit 23 in den Text gedruckten Abbildungen. Halle a/S. 1879. G. Schwetschke'scher Verlag.

E. *Essigbereitung.*

In seinen Veröffentlichungen über die Theorie der Gährung bespricht C. v. Nägeli[1]) auch die Essigpilze. Im Allgemeinen haben die niederen Pilze die Fähigkeit, die organischen Substanzen bei Anwesenheit von freiem Sauerstoff nicht blos theilweise, sondern vollständig zu verbrennen. *Eine Ausnahme macht der Essigmutterpilz, welcher den Alkohol blos zu Essigsäure verbrennt.* Es mangelt ihm zwar das Vermögen der vollständigen Oxydation nicht gänzlich, aber er besitzt es nur in geringem Maasse. Er verbrennt in Jahresfrist nicht so viel Substanz zu Kohlensäure und Wasser, als eine gleiche Zahl von Micrococcuspilzen in einer Woche. Die Essigmutter, welche aus einer zähen Gallerte (Pilzschleim) mit eingebetteten kurzen Stäbchen besteht, enthält 98,3 Proc. Wasser und 1,7 Proc. Trockensubstanz und in der letzteren (nach einer Bestimmung von O. Loew) 1,82 Proc. Stickstoff und 3,37 Proc. Asche, während eine Micrococcusvegetation, in weinsaurem Ammoniak gezogen, beispielsweise 10,65 Proc. Stickstoff und 6,94 Proc. Asche ergab. Benutzt man die Zusammensetzung der Bierhefe und der Micrococcushefe zur Vergleichung, so erhält man für die Essigmutterzellen etwa 12,6 Proc. aschenfreien Zelleninhalt, 84 Proc. aschenfreie Cellulose (Pilzschleim) und 3,4 Proc. Asche. Die Cellulose bildet die dicken schleimigen Membranen, welche zu dem Gallertkuchen verschmolzen sind. Diese chemische und anatomische Beschaffenheit giebt nach der Anschauung des Verf.'s eine ausreichende Erklärung für die eigenthümliche Wirkungsweise. Nur die an der Oberfläche des Kuchens gelagerten Zellen befinden sich in ähnlichen Verhältnissen wie bei den übrigen Pilzen alle Zellen, indem sie an äussere Medien, an Flüssigkeit oder Luft angrenzen. Nur diese wenigen Zellen sind rücksichtlich der Oxydationswirkung so günstig gestellt wie die anderen Pilzzellen. Die Essigmutter entsteht an der Oberfläche der Flüssigkeit und bildet auf derselben einen immer dicker werdenden, den Wandungen des Gefässes dicht anliegenden Pfropf. An einem Kuchen von 100 Quadratmillim. Oberfläche und 10 Millim. Dicke, der ungefähr aus 5 Billionen Pilzen besteht, ist es nur etwa der 30000—40000ste Theil der Zellen, welcher unmittelbar an die Luft grenzt und die volle Einwirkung des Sauerstoffs erfährt. Von da an abwärts vermindert sich die Sauerstoffmenge, so dass wol nur wenige

1) C. v. Nägeli, Theorie der Gährung, München 1879 (im Auszuge Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 8 p. 252).



der obersten Zellschichten an der vollständigen Verbrennung Theil nehmen können. Daraus erklärt sich zur Genüge, warum in einer locker verpfropften oder offenen Essigflasche mit Essigmutter während eines ganzen Jahres der Essiggehalt nicht merklich abnimmt. Dass aber während der Essigbildung der Alkohol nur zu Essigsäure und nicht weiter oxydirt wird, erklärt sich dadurch, dass zu den tieferen Zellschichten der Essigmutterdecke und zu der ganzen unter derselben befindlichen Flüssigkeit nur wenig Sauerstoff hingelangt. Der essigbildende Pilz stellt nicht immer die zähen glatten Gallertkuchen dar, welche man als Essigmutter bezeichnet, und welche eine Dicke bis 60 und 100 Millim. erreichen können. In anderen Fällen ist er ein dünnes schleimiges Häutchen, welches die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt, bald glatt, bald sehr fein gerunzelt erscheint und ungefähr die gleiche Dicke behält, da fortwährend die unteren älteren Partieen desselben auf den Boden der Flüssigkeit sinken. Die Ursache der verschiedenen Beschaffenheit beruht wol nur darauf, dass im einen Fall die Zellmembranen aus einer dichteren und zäheren, im anderen Fall aus einer weicheren und nicht so fest zusammenhängenden Gallerte bestehen. Die Wirkung aber ist ganz analog. Das dünne schleimige Häutchen bildet einen Abschluss der Flüssigkeit gegen die Luft. Bloss seine obersten Zellschichten kommen mit einer reichlicheren Menge Sauerstoff in Berührung und bewirken vollständige Verbrennung. In den unteren Zellschichten und in der Flüssigkeit, soweit Essigpilze sich darin befinden, findet unvollständige Oxydation des Weingeistes zu Essigsäure statt. — Dagegen scheint dem Verf. das weitere Verhalten der beiden Formen der Essigpilze verschieden zu sein. Während die dicken Gallertkuchen einen Schutz für die Flüssigkeit bilden, gestatten die schleimigen Häutchen eine viel raschere Verbrennung der Essigsäure und somit eine viel raschere Verderbniss des Essigs [1]). Ausser den beiden Formen des eigentlichen Essigpilzes giebt es noch einen Pilz, welcher zur Essigbildung in einer bestimmten Beziehung steht. Während die beiden ersteren auf neutralen und schwach sauren Flüssigkeiten (z. B. auf Bier) immer von selbst sich einstellen, erscheint auf stärker sauren Flüssigkeiten (auf den meisten alkoholarmen Weinen) zuerst der zu den Sprosspilzen gehörende Kahmpilz, und zwar um so

---

1) In Frankreich, wo die Essigfabrikation aus Wein in Fässern vermittelst des Essigpilzes bewirkt wird, benutzt man, nach Pasteur's Angaben, die dünnen schleimigen Häutchen, und das ist wol rationell, da dieselben, wie der Verf. gefunden, energischer funktioniren, und weil man den Process zur geeigneten Zeit unterbrechen kann. In der deutschen weinbauenden Schweiz waren wenigstens früher grosse Essigflaschen in den Haushaltungen heimisch. Sie standen in der Wohnstube, wurden nach Maassgabe, als man ihnen Essig entnahm, mit Wein aufgefüllt und jährlich einmal (meist am Charfreitag) von der reichlich angewachsenen Essigmutter befreit, von welcher nur ein kleines Stück als Samen wieder in die Flasche kam. Für einen solchen Kleinbetrieb sind nur die langsamer oxydirenden und den Essig erhaltenden Gallertkuchen zweckentsprechend.

sicherer, je mehr Säure vorhanden ist. Die Kahmhaut bedeckt ebenfalls die Oberfläche und ist durch die starke gekröseähnliche Faltung ausgezeichnet, wesshalb sie mit Recht *Saccharomyces mesentericus* heisst. Von diesem Kahmpilz glaubt man gewöhnlich, dass er die Essigbildung vermittle. Verf. theilte diese Meinung ebenfalls lange Zeit in Folge der bei zahlreichen Gährungsversuchen gemachten gelegentlichen Beobachtungen. Erst als besondere Versuche zur Erledigung dieser Frage von Walter Nägeli angestellt wurden, offenbarte sich der wahre Sachverhalt. Die Kahmhaut besteht anfänglich bloss aus Sprosspilzen (*Saccharomyces*) und sie behält diese Reinheit um so länger, je saurer die Flüssigkeit ist. So lange ist auch von Essigbildung nichts zu bemerken. Dann treten, früher oder später, zwischen den Sprosspilzen Spaltpilze auf, erst in geringer, dann in zunehmender Zahl. Von jetzt an kann die Essigbildung nachgewiesen werden. Die Funktion des Kahmpilzes ist unschwer zu errathen. Die Sprosspilze sind bekanntlich in sauren Flüssigkeiten existenzfähiger als die Spaltpilze. Sie treten also zuerst allein auf und sie wirken wie eine Schimmeldecke; sie verbrennen die Säure und machen nach hinreichender Dauer die Flüssigkeit neutral. Lange vorher aber können Spaltpilze in der Kahmhaut vegetiren, weil hier durch die Thätigkeit der letzteren die Flüssigkeit wenig sauer geworden ist. Der Kahmpilz hat also die Funktion, dem Essigpilz den Boden zu bereiten; er ist zur Essigbildung um so nothwendiger, je mehr Säure der Wein erhält, und es wird begreiflich, warum in einem gegohrenen Wein die Essigbildung unterbleiben kann, wenn man die Kahmhaut ausschliesst. Da aber nicht nur die Säuren, sondern auch der Alkohol die Vegetation der Pilze verhindert, so bedarf ferner ein Wein mit geringerem Säuregehalt, damit er zu Essig werde, um so mehr der vorausgehenden Kahmhautbildung, je alkoholreicher er ist. Erreicht aber der Alkohol einen gewissen Procentsatz, der um so grösser sein muss, je weniger Säure vorhanden ist, so bleibt alle Pilzbildung aus[1]). — Emanuel

---

1) Die Synonymie der auf gegohrenen Flüssigkeiten sich einstellenden Decken liegt in arger Verwirrung, weil man häufig die Morphologie und die Funktion derselben allzuwenig berücksichtigte. Nach Nägeli's Beobachtungen sind folgende Formen zu unterscheiden:

1. Essigmutter, wird sehr dick, zäh, gallertartig, mit glatter Oberfläche, oxydirt den Alkohol zu Essigsäure, besteht aus Spaltpilzen. *Ulvina aceti*, Essigmutterpilz, auch unter dem Namen *Mycoderma aceti*.
2. Essighäutchen, bleiben dünn, schleimig, glatt oder feinrunzelig, oxydiren den Alkohol zu Essigsäure, bestehen aus Spaltpilzen. *Mycoderma cerevisiae*, auch unter dem Namen *Mycoderma aceti* und *M. vini*.
3. Kahmhaut, Gekrösehaut, wird ziemlich stark und ausgezeichnet gekröse-ähnlich gefaltet, mit ziemlich festem Zusammenhang; besteht aus Sprosspilzen (*Saccharomyces mesentericus*), welche die Fruchtsäuren verzehren; nachher siedelt sich darin der Essigpilz (Spaltpilz) an, welcher den Alkohol zu Essigsäure oxydirt. *Mycoderma vini*.
4. Falsche Kahmhaut, Glatthaut, wird ziemlich stark, bleibt aber faltenlos, von körnig-lockerem Zusammenhang, besteht aus Sprosspilzen,

Wurm[1]) (in Breslau) publicirte eine überaus interessante Arbeit über Essigbildung mittelst Bacterien. Die Details folgen im nächsten Jahresberichte. —

A. Herzen[2]) ermittelte den Einfluss der Borsäure auf die Essigsäuregährung. Setzt man einer bestimmten Menge Most eine wässerige Lösung von Borsäure zu, und zwar im Verhältnisse von $^1/_{20}$ des Volumens Wein, so wird nach den Beobachtungen des Verf.'s die Gährung des Mostes weder aufgehalten noch verlangsamt. Die Borsäure scheint auf die Umwandlung von Zucker in Alkohol keinen Einfluss zu haben; ja der gegohrene Wein erscheint sogar etwas klarer als gewöhnlich und verräth in keiner Weise seinen Borsäuregehalt. Wird er unter die günstigsten Bedingungen seiner Umwandlung in Essig gebracht, so widersteht er derselben absolut, und bleibt für eine unbegrenzte Zeit vollkommen rein. Diese bereits im Herbst 1876 beobachtete Thatsache hat nun der Verf. weiter untersucht. Mit einem selbst bereiteten, dunklen Tischwein, der ganz rein war, wurden folgende Versuche angestellt. Drei Portionen von je 200 Cubikcentim. Wein wurden in drei mit Watte verschlossene Fläschchen gebracht. Zu Nr. 2 wurde 1 Grm. gelöste Borsäure und zu Nr. 3 1 Decigrm. Borsäure gesetzt; alle drei Fläschchen standen in einer constanten Temperatur von etwa 12° C. Nach 3 Wochen verlor die Oberfläche des Weins Nr. 1 ihre Klarheit und bedeckte sich mit einem trüben Häutchen; sein Geruch war entschieden sauer; unter dem Mikroskope erwies sich die Haut, bestehend aus *Mycoderma aceti*, in lebhaftester Vegetation. Die Proben Nr. 2 und 3 waren vollkommen unverändert. Es wurde nun von jeder Probe die Hälfte genommen und in drei andere Fläschchen, Nr. 1a, 2a und 3a gebracht, und zu jeder dieser Hälften wurden 4 oder 5 Grm. Essigmutter von einem 3 Jahre alten, sehr starken Essig zugesetzt und diese in ein Bad von 25° gesetzt. Nach weiteren 3 Wochen waren die Proben 2 und 3 unverändert; die Proben 2a und 3a hatten einen leichten Essiggeruch,

---

verzehrt die Fruchtsäuren nicht in bemerkbarer Weise und erlaubt dem Essigpilz nicht sich anzusiedeln.

Essigmutter und Essighäutchen stellen sich auf geistigen Flüssigkeiten ein, die wenig Fruchtsäuren enthalten, dagegen ziemlich viel Essigsäure enthalten können, so namentlich auf Bier, auf Essig, welchem Wein oder Bier zugesetzt wird, selten auf schwachsauren Weinen. Die Kahmhäute dagegen erscheinen regelmässig auf Flüssigkeiten, die eine gewisse Menge von Fruchtsäuren besitzen, die Gekröseh aut auf gegohrenem Weinmost und anderen Fruchtsäften, die Glatthaut zuweilen auf eben solchen Flüssigkeiten, welche durch Zucker- und andere Zusätze verändert wurden. Zur Vollständigkeit möge noch die Decke erwähnt werden, die zuweilen auf unvergohrenen Flüssigkeiten erscheint:

5. Essigätherhäutchen, dünn, ungefaltet, besteht aus Sprosspilzen *(Saccharomyces sphaericus)* und aus Spaltpilzen (Essigpilz), deren gleichzeitige Aktion einen Theil des Zuckers in Essigäther überführt.

1) Emanuel Wurm, Dingl. Journ. 235 p. 225—232.

2) A. Herzen, Atti dei Lincei (3) III p. 131; Naturf. XII p. 364; Chem. Centralbl. 1879 p. 726.

aber die Oberfläche war klar und man konnte unter dem Mikroskope keine Spur von *Mycoderma aceti* nachweisen. Die Proben 1 und 1a waren fast vollkommen in Essig verwandelt. Ueber die Wirkung der Borsäure können nun zwei Hypothesen aufgestellt werden. Entweder nimmt man an, das *Mycoderma aceti* ist die Ursache der Essiggährung des Weins, und der Alkohol ist das Nahrungsmittel für die Mycodermakeime, dann muss die Borsäure als Gift für die Keime aufgefasst werden. Oder man nimmt an, die Essiggährung ist ein rein chemischer Process, und die Mycodermakeime entwickeln sich auf Kosten des gebildeten Essigs; dann muss man annehmen, dass die Borsäure die chemische Umwandlung des Alkohols verhindere. Der Umstand, dass die Borsäure für die meisten mikroskopischen Pflanzen und auch für *Mycoderma cerevisiae* kein Gift ist, liess die Wahrscheinlichkeit der zweiten Annahme vermuthen. Um sie zu erweisen, wurde folgender Versuch gemacht. Eine Flasche *A* wurde mit 100 Cubikcentim. destillirtem Wasser, 10 Proc. reinem Alkohol und mit einem Tropfen von der Oberfläche der Probe 1 beschickt. Flasche *B* wurde mit 100 Cubikcentim. destillirtem Wasser, 5 Proc. reiner Essigsäure und wie Flasche *A* besäet. Flasche *C* endlich enthielt 100 Cubikcentim. destillirtes Wasser, 5 Proc. Essigsäure und 5 Proc. gesättigter Borsäurelösung und wurde ebenso wie die beiden anderen besäet. Alle 3 wurden mit Watte verschlossen und in ein Bad von 25° C. gesetzt. Das Resultat war, dass nach 8 Tagen auf der Flüssigkeit *A* nichts zu sehen war, in der Flüssigkeit *B* hatte sich das Mycoderma sehr stark entwickelt; weniger stark war die Entwickelung in der Flüssigkeit *C*. Dieser Versuch scheint nach dem Verf. anzudeuten, dass *Mycoderma aceti* auf Kosten der bereits gebildeten Essigsäure lebt und nicht vom Alkohol; dass das Erscheinen des Mycoderma im Weine eher die Folge als die Ursache der chemischen Umwandlungen ist, welche durch die Gegenwart einer sehr kleinen Menge Borsäure verhindert werden; und dass die letztere, wenn sie auch die Vegetation des Mycoderma verzögert, gleichwol nicht die Fähigkeit hat, sie zu verhindern in den Flüssigkeiten, welche bereits gebildete Essigsäure enthalten. —

Fr. Michaëlis[1]) (in Luxemburg) liess sich ein Patent (D. R. P. Nr. 6620) auf Essigbereitung mittelst Drehessigbildner geben. Der dazu angewendete Apparat besteht im Wesentlichen aus einem starken Fass, welches horizontal auf zwei Stellagen liegt. Die besten Dimensionen sind: 1 Meter grösster Durchmesser und 1 Meter Abstand zwischen den 2 Böden. Das Innere des Fasses ist durch einen horizontalen Lattenrost in zwei Theile getheilt, von denen der obere der kleinere ist. Letzterer Raum wird voll Buchenhobelspäne gepresst. Anstatt der Späne lassen sich auch Kohlenstücke, Trebern u. s. w.

1) Fr. Michaëlis, Dingl. Journ. 234 p. 215; Chem. Zeit. 1879 Nr. 30 p. 413; Industrie-Blätter 1879 Nr. 30 p. 272.

anwenden. Unter dem Lattenrost befindet sich im Boden des Fasses eine horizontale Röhre zum Lufteintritt und oben im Fass gegenüber dem Lufteintritt ein Hahn zum Austritt der Luft. Um den Apparat in Gang zu setzen, wird das Essiggut durch ein Spundloch dicht unter dem Lattenrost vermittelst eines Knietrichters eingebracht, alsdann wird der Luftaustritthahn geschlossen und das Fass erhält eine halbe Wälzung, wodurch die Späne nach unten kommen und sich voll Essiggut saugen. Nach ca. 15 Minuten wird das Fass wieder in seine erste Lage gewälzt und der Luftaustritthahn geöffnet. Die Temperatur der Späne beginnt sodann nach und nach zu steigen. Nun ist der Apparat in Thätigkeit, und man braucht blos jeden Tag eine gewisse Anzahl Umwälzungen zu machen, um die Späne wieder mit dem Essiggut zu tränken. Diese Umdrehungen werden möglichst schnell vorgenommen, so dass die Späne im Nu durch das unten befindliche Essiggut passiren. Den Gang der Essigbildung gestattet ein im Boden des oberen Raumes angebrachtes Kniethermometer zu verfolgen. An der abnehmenden Temperatur erkennt man die vollkommene Umwandlung des Essiggutes in Essig. Dieses neue System bietet nach dem Patentinhaber Vortheil für die Bereitung von Essigen aus viel Schleim absetzendem Essiggut, wie Obst, Wein, Rübensaft, Honig, Bier, Korn etc., deren Verarbeitung der zu schnell erfolgenden Verschleimung der Späne halber auf aufrecht stehenden Essigbildnern nicht oder doch kaum möglich ist. Haben sich nach längerer Zeit die Späne in dem Apparat mit Schleim überzogen, so werden sie im Apparate selbst mit siedendem Wasser oder mit Wasserdampf ausgespült, worauf man mit starkem Essig füllt und nach 24 Stunden diesen Essig zum Abzug bringt. Die Apparate sind nach dieser Behandlung vollkommen wieder hergestellt. Einen verschleimten deutschen Schnellessigständer muss man vollständig leeren und frisch füllen. Die vom Verf. angeführten Vortheile seines neuen Systems sind: Geringes Einrichtungskapital, Einfachheit des Betriebes, grössere Ausbeute, Alkoholersparniss, sowie bessere Qualität des Produktes. —

Bardy[1]) bespricht die Verunreinigungen der Eisessigsäure[2]). Was zunächst 1) die *Bestimmung der Concentration* betrifft, so kann dieselbe durch das Acetometer oder acidimetrisch oder endlich (aber nicht genau. d. Red.) indirekt durch die Menge der aus Natriumbicarbonat ausgetriebenen Kohlensäure in bekannter Weise bestimmt werden. Für manche Fälle aber, z. B. behufs Anwendung der Säure für photographische Zwecke, genügt ein einfacheres Ver-

---

1) Bardy, Journ. de pharm. et de chim. (4) XXX p. 455; Chemic. News 1879 XL Nr. 1029 p. 78; Dingl. Journ. 234 p. 335; Chem. Centralbl. 1879 p. 824.

2) Ueber das von Völkel zuerst nachgewiesene und dann von V. Meyer bestätigte Vorkommen des Furfurols im Eisessig (vergl. Jahresbericht 1877 p. 810; 1878 p. 982) siehe Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1011 p. 163. D. Red.

fahren. Verf. hat 52 Proben untersucht und deren Gehalt zwischen 87 und 99,5 Proc. schwankend gefunden; der grösste Theil schwankte zwischen 96 und 98 Proc., ein Drittel erreichte nicht 96 Proc. Man weiss seit Langem, dass sich Citronenöl mit krystallisirbarer Essigsäure in jedem Verhältnisse mischt, nicht aber in wasserhaltiger. Verf. fand, dass man statt des Citronenöles mit Vortheil das billigere Terpentinöl anwenden kann. Man kann damit sogar die Säure titriren. Lässt man zu 10 Cubikcentim. der fraglichen Säure aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette tropfenweise so lange Terpentinöl fliessen, bis ein Tropfen nach dem Schütteln sich nicht mehr löst, sondern Trübung hervorbringt, so sind die verbrauchten Mengen des Oeles proportional mit dem Wassergehalte, so dass, wenn man sich der absoluten Reinheit nähert, die letzten Spuren Wasser mit äusserster Schärfe angezeigt werden. Ueber 99,5 Proc. haben aber die Proben keinen Werth mehr, da das Oel sich dann in allen Verhältnissen in der Essigsäure löst. Die Löslichkeit variirt übrigens mit der Temperatur, man muss daher bei den Proben eine constante Temperatur (15 ^{0}) einhalten. In der Praxis wird die Anwendung der Bürette nicht nöthig sein; es genügt, der Säure ihr acht- bis zehnfaches Vol. Terpentinöl zuzusetzen und zwei oder drei Mal zu schütteln. Wenn die Mischung klar bleibt, so enthält sie mindestens 97—98 Proc. und kann als gut erklärt werden; im anderen Falle ist sie zu verwerfen. Was 2) die *Unreinigkeiten* angeht, so kommen darin vor: Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, die durch Eisenvitriol, Silbernitrat, resp. Chlorbarium nachgewiesen werden. Dagegen finden sich als Beimengungen in Folge der Darstellung (aus Holzessig) ziemlich constant: Ameisensäure und Furfurol. Erstere erkennt man beim Kochen der verdünnten Säure mit Silbernitrat, wodurch im Falle der Verunreinigung Braunfärbung oder gar Silberreduktion eintritt. Furfurol wirkt ebenfalls reducirend; charakteristisch aber für dieses ist seine Färbung mit Anilin: selbst ganz geringe Spuren davon (1 Tropfen gelöst in 1 Liter Wasser!) erkennt man, wenn man einige Cubikcentimeter der Säure mit Anilin versetzt, worauf sofort eine mehr oder weniger intensive Carmoisinfärbung eintritt. Doch ist dieselbe sehr flüchtig und muss deshalb im Momente der Reaktion beobachtet werden. Die braune Färbung des käuflichen Anilins maskirt die Probe nicht, wenn der Furfurolgehalt nicht sehr gering ist; für genauere Prüfung destillirt man es zuvor. Hiernach muss eine gute Eisessigsäure 1) sich mit dem acht- bis zehnfachen Vol. Terpentinöl klar mischen, 2) durch Kochen mit Silbernitrat sich nicht schwärzen und 3) mit Anilin vollkommen ungefärbt bleiben. — Wie vor einigen Jahren R. Fresenius[1]), so lieferte nun A. Stromeyer[2]) Beiträge zur Analyse des rohen holzessigsauren Kalks.

1) Jahresbericht 1874 p. 785.

2) A. Stromeyer, Corresp.-Bl. des Ver. analyt. Chemiker II Nr. 7 p. 26; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 253; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1020 p. 264.

Früher löste man dieses Salz in Wasser, wobei Theer mit etwas Kalk zurückblieb, fällte mit ätzendem und kohlensaurem Ammoniak, glühte den filtrirten, gewaschenen und getrockneten kohlensauren Kalk, löste ihn in einer abgemessenen Menge Normalsalpetersäure und titrirte die ungesättigt gebliebene Säure mit Normalkali zurück. Aus der verbrauchten Säure resp. dem Kalkgehalt ergab sich der Gehalt an Essigsäure oder reinem essigsauren Kalk. Das Glühen des kohlensauren Kalks geschah, weil demselben ein brauner Stoff anhaftete, welcher sich in der Salpetersäure auflöste und das Titriren erschwerte. Derselbe verkohlt beim Glühen und die von der Kohle abfiltrirte Lösung ist wasserhell. Man kann auch die filtrirte Lösung direkt zur Trockne dampfen, glühen und den restirenden kohlensauren Kalk titriren. Nach dem Verf. ist es jedoch vorzuziehen, nach Fresenius 5 Grm. des rohen holzessigsauren Kalks mit 50 Cubikcentim. Phosphorsäurelösung von 1,2 spec. Gewicht und ebensoviel Wasser bis fast zur Trockne zu destilliren und dies nochmals mit 50 Cubikcentim. Phosphorsäure und zum dritten Male mit 50 Cubikcentim. Wasser zu wiederholen und das Destillat mit Normalkali zu destilliren. Diese Methode ergab bedeutend niedrigere Resultate wie die frühere; so enthielt eine Probe nach Fresenius'scher Methode 69,12 Proc. essigsauren Kalk, nach der Kalkbestimmung 74,26 Proc., eine andere nach ersterer 74,56, nach letzterer 78,60 Proc. essigsauren Kalk. Der rohe Holzessig muss also wol eine organische Säure [1]) enthalten, welche beim Siedepunkte der Essigsäure nicht flüchtig ist; jedenfalls erhält der Fabrikant bei Destillation des holzessigsauren Kalks mit Schwefelsäure oder Salzsäure nicht mehr Essigsäure, als die Bestimmung nach Fresenius ergiebt. — Wohl [2]) verfährt zur Prüfung des Essigs ebenso wie Jehn [3]), indem er die Kohlensäure bestimmt, welches ein gegebenes Essigquantum aus überschüssigem Natriumdicarbonat austreibt, nur mit dem Unterschiede, dass er das Gas nicht wie jener misst, sondern durch Gewichtsverlust bestimmt. Sein Apparat gleicht im Principe den bekannten Kohlensäurebestimmungsapparaten. Er besteht aus einem Kölbchen, an dessen Hals seitlich eine Tubulatur angebracht ist, die zur Verbindung mit einer Chlorcalciumröhre dient. Ausserdem geht durch den Bauch ein eingeschmolzenes Rohr, welches innen nach unten gebogen ist und bis auf den Boden reicht. Dasselbe gestattet nach Beendigung des Versuches den Eintritt von Luft, wenn man zur Austreibung der Kohlensäure am Chlorcalciumrohre saugt. Der Hals des Kölbchens ist mit einem Kautschukpfropf verschlossen, durch welchen ein Glasstab geht, an dessen unterem Ende mittelst eines Platindrahts ein kleines Glasnäpfchen zur Aufnahme des Dicarbonates aufgehängt ist. Man ver-

1) Vergl. die Arbeiten von G. Krämer und M. Grodzki, Jahresbericht 1878 p. 982.

2) Wohl, Journ. de pharm. et de chim. (4) XXIX p. 237; Chem. Centralbl. 1879 p. 282.

3) Jahresbericht 1877 p. 810.

wendet zur Probe 20 Cubikcentim. Essig und taucht nach dem Wägen das Salz unter etc. [1]). —

Milch, Butter und Käse.

L. Schischkoff[2]) arbeitete über die Zusammensetzung der Milch. Von der Betrachtung ausgehend, die Milch sei eine Emulsion von Fett in einer gewissen Flüssigkeit, hat der Verf. Versuche angestellt, verschiedene Fette zu emulsiren. Eine schwache Natrium- oder Kaliumcarbonatlösung (2 Th. Salz auf 500 Th. Wasser) emulsirt nur solche Fette, welche, wenn auch in sehr unbedeutender Menge, freie Fettsäuren enthalten. Je reicher das Fett an festen Bestandtheilen ist, desto leichter wird es emulsirt. Um an festen Bestandtheilen arme Fette zu emulsiren, ist es nöthig, die Menge der freien fetten Säuren zu vergrössern. Dabei ist hervorzuheben, dass die Emulsirungsfähigkeit der Flüssigkeit nicht durch den bei gewöhnlicher Temperatur starren Zustand der festen Bestandtheile bedingt wird, da das Fett, welches emulsirt werden soll, vorher in den flüssigen Zustand übergeführt werden muss, sondern durch die von ihrer Zusammensetzung abhängende grössere Anziehung derselben, als der flüssigen Fette, von Seiten der emulsirenden Flüssigkeit. Die alkalische Lösung emulsirt Fette, wenn die kleinsten Theilchen derselben eine genügende Anziehung auf irgend ein Bestandtheil des Fettes ausüben, wobei der übrige Theil des Fettes zu der emulsirenden Flüssigkeit absolut indifferent sein kann. So lassen sich z. B. Terpentinöl, Mineralöl u. dergl. leicht emulsiren, wenn man ihnen ein wenig Stearinsäure beigiebt. Ein Fett, welches in einer alkalischen Flüssigkeit nicht emulsirbar ist, wird leicht emulsirt, wenn man in derselben vorher ein anderes Fett emulsirt hat. Das aus der Kuhmilch vermittelst einer Mischung von Alkohol und Aether extrahirte Fett enthält eine gewisse Quantität fetter Säuren und ist deshalb leicht emulsirbar. Die geschmolzene Kuhbutter, in welcher relativ weniger Säure und feste Fette enthalten sind, emulsirt verhältnissmässig viel schwerer. Der flüssige Theil der Kuhbutter ist fast gar nicht emulsirbar; emulsirt aber sehr leicht, wenn man ihm festes Fett und eine geringe Menge fetter Säuren hinzusetzt. Umgekehrt büsst das mit einer alkalischen Carbonatlösung gewaschene Kuhfett die Fähigkeit zu emulsiren gänzlich ein. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass die kohlensauren Alkalien vorzüglich von dem festen Fette der Kuhbutter angezogen werden und mit demselben eine Verbindung eingehen. Was die Natur der Säuren anbetrifft, welche die Emulsirbarkeit des Milchfettes bedingen, so hat der Verf. sie bisher mit der nöthigen Genauigkeit nicht constatiren können. Wie aber aus einigen Eigenschaften der

1) Vergl. G. Krämer's Kritik dieser Art Essigprüfungsmethoden, Jahresbericht 1878 p. 982.

2) L. Schischkoff, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1490.



Salze und den Schmelzpunkten der Säuren geschlossen werden kann sind unter ihnen Myristin-, Caprin-, Capron- vielleicht auch Butinsäure und noch andere vorhanden. Eine Emulsion ist gut zu nennen, wenn sie glänzend weiss ist, das Glas stark schmiert, sich langsam emporhebt und beim Stehen eine beträchtlich grössere Schicht ausscheidet, als das in Angriff genommene Fett. Unter dem Mikroskop erscheint sie aus kleinen, ziemlich gleich grossen Kügelchen zusammengesetzt. Hieraus ist ersichtlich, dass die Emulsion in der Zertheilung des Fettes in kleine Kügelchen und in der Fixirung derselben an der Oberfläche der emulsirenden Flüssigkeit besteht. Dies wird durch die molekulare Anziehung irgend eines Bestandtheils des Fettes von Seiten der Flüssigkeit bedingt. Je grösser diese Anziehung ist, desto kleinere Kügelchen werden gebildet, aber desto unbeständiger ist zugleich auch die Emulsion. Das Schütteln begünstigt die Verkleinerung der Kügelchen und beschleunigt dadurch die Zersetzung der Emulsion. Die beständigsten Emulsionen geben Fette, in denen fette Säuren enthalten sind, welche sich schwer mit Alkalien verbinden; denn die Alkalisalze der fetten Säuren ziehen die Fette nur schwach an. Durch andauerndes Schütteln wird die Emulsion gänzlich in Fett und Seife, welche auf einander nicht weiter einwirken, zersetzt. Bei der unvollkommenen Zersetzung entsteht eine Reihe von Zwischenprodukten. Die Emulsion erleidet schon Zersetzung beim Stehen, beim Abkühlen, bei Verdünnung mit Wasser, Alkohol oder Aether und bei Manipulationen, welche die Seifenbildung beschleunigen, so z. B. beim Erwärmen, Hinzusetzen concentrirter Kalilauge u. dergl. Im Ueberschusse hinzugesetzte Eiweissstoffe zersetzen die Emulsion sehr leicht, wobei seifenartige, aus fetten Säuren, Fett, Eiweissstoff und Alkalien oder sogar Salzen bestehende Verbindungen entstehen. Eine solche Verbindung zieht das übrige Fett weit weniger an, weshalb letzteres sich abscheidet. Aus diesen seifenartigen Verbindungen lässt sich das in ihnen enthaltene Fett weder durch Aether, noch Weingeist, wol aber durch eine Mischung beider extrahiren. In Gegenwart von Calciumsalzen zersetzen die Eiweissstoffe die Emulsionen weniger leicht, da eine Mischung der Eiweissstoffe mit Kalksalzen und besonders den Phosphaten eine beträchtliche Anziehung auf die Fette ausübt. Dass die Milch eine Emulsion von Fett in einer Flüssigkeit, welche Eiweissstoffe, Salze und Zucker enthält, ist, hat der Verf. dadurch wahrscheinlich gemacht, dass er aus den natürlichen Componenten der Milch ähnlich zusammengesetztem Fett und gleicher Flüssigkeit eine der Milch sehr ähnliche Emulsion dargestellt hat. Die beim Stehen der Milch vor sich gehenden Processe beruhen auf der Entstehung verschiedener neuer Emulsionen. Der Rahm hat je nach der Zeit seiner Entstehung verschiedene Zusammensetzung. Die erste Portion giebt die beste Butter und besteht aus Fett, alkalischen Phosphaten und Albumin, welche eine in Wasser und schwachen Säuren unlösliche Verbindung liefern; später beginnen an Eiweissstoffen und Kalksalzen reichere Verbindungen empor zu steigen. Die letzteren Emulsionen bestehen aus

kleineren Kügelchen, enthalten freie fette Säuren und geben eine viel gröbere Butter. Zugleich mit dem Emporsteigen dieser letzteren Emulsionen beginnt die Milch sauer zu werden und in Folge dessen geht alles, was in schwachen Säuren unlöslich ist und hinreichend geringes specifisches Gewicht hat, in den Rahm über. Darin liegt die Ursache, weshalb die letzten Portionen Rahm zuweilen schichtenweise emporsteigen. Beugt man dem Sauerwerden der Milch vor, so wird nur wenig Rahm gebildet. Die Butter besteht aus Fett und einer kalkhaltigen, in Wasser unlöslichen Emulsion. Endlich sei erwähnt, dass der Autor in den Molken einen von Albumin und Caseïn verschiedenen Eiweissstoff entdeckt hat. Die synthetischen Versuche haben dargethan, dass Caseïn ohne Albumin nur Milch, aber keinen Rahm giebt. Diese beiden Eiweissstoffe zusammen geben Milch und Rahm, aber der letztere wird nur dann in einer der natürlichen ähnlichen Form erhalten, wenn der dritte erwähnte Eisweissstoff zugegen ist. —

A. W. Blyth[1]) veröffentlichte die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kuhmilch vom gesunden und vom kranken Thiere. Es wurden zwei neue Alkaloide aufgefunden, für welche die Namen Galactin und Lactochrom vorgeschlagen werden; das Bleisalz des ersten hat die Formel

$$PbO_{23}C_{54}H_{18}N_4O_{45},$$

das Quecksilbersalz des letztern

$$HgOC_6H_{18}NO_6.$$

Zwei andere, als normale Bestandtheile gesunder Milch auftretende, Kupferlösung reducirende, neue Körper sind CH_3O_5 und $C_3H_3O_4$, welche Verf. als Abkömmlinge eines im Futter enthaltenen Glycosides ansieht. Die mittlere Zusammensetzung gesunder Kuhmilch ist nach dem Verf.

Fett	3,50
Oleïn	1,477
Stearin und Palmitin	1,75
Butyrin	0,27
Caproïn, Caprylin u. s. w.	0,003
Caseïn	3,93
Albumin	0,77
Milchzucker	4,00
Galactin	0,17
Lactochrom	nicht bestimmt
Bitterstoff	0,01
Harnstoff	Spur
Asche	0,70
Wasser	86,87
	99,95

Milch von einer Kuh, die an irgend einer allgemeinen Krankheit leidet, unterscheidet sich in nichts Wesentlichem von gesunder Milch; allein lokale Krankheiten, wie etwa der Euter, üben entschiedenen Einfluss

1) A. W. Blyth, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1216.

auf die Zusammensetzung der Milch aus. — William H. Watson[1]) erinnert an die bekannte Thatsache, die mitunter von den *Public Analysts* nicht genug berücksichtigt werde, dass die Zusammensetzung der Milch je nach der Jahreszeit, der Art und der Menge des Futters, dem Gesundheitszustande der Kühe etc. namhafte Schwankungen zeige. —

J. Petri und R. Muencke[2]) (in Berlin) nahmen ein Patent (D. R. P. Nr. 7477) auf einen Apparat zur Bestimmung des Wassergehaltes der Milch. Man lässt die in dem metallenen Wasserbehälter *A* (Fig. 91) mittelst einer Weingeistflamme erzeugten Wasserdämpfe durch *ag* in den Glaskolben *B* und die Messröhre *D* so lange strömen, bis sämmtliche Luft verdrängt ist und der Dampf aus der unteren Oeffnung von *D* austritt. Alsdann schliesst man durch die Quetschhähne das untere Ende von *D* und das Verbindungsrohr *ag* und zieht den zugeklemmten Schlauch *g* von dem oberen Ende des Verbindungsrohres *a* ab. Lässt man nun kaltes Wasser im Kühlgefäss um *D* circuliren, so condensirt sich der im Desillationsapparate befindliche Wasserdampf im unteren Theile des Messrohres *D* und nimmt hier nach kurzer Zeit ein constantes, über die Marke *O* der Messröhre reichendes Volumen ein, welches abgelesen wird. Durch langsames Oeffnen des Hahnes der Bürette *C* fliesst das zwischen der oberen und unteren Ringmarke genau abgemessene Volumen der zu prüfenden Milch in den Destillationskolben *B*, in welchem das in der Milch enthaltene Wasser sofort abdestillirt und die Trockensubstanz zurückbleibt, deren Gewicht durch die Gewichtszunahme des vorher tarirten Kolbens bestimmt werden kann. Um ein Ueberschäumen der Milch zu vermeiden, empfiehlt es sich, die abgemessene Quantität in durch die Ringmarken angedeuteten Theilen in den Destillationsraum treten zu lassen. Bleibt nach Abfluss der Milch aus *C* das Volumen des in *D* condensirten Wassers constant, so ergiebt die Quantität desselben, nach Abzug des vor dem Einlassen der Milch gefundenen Condensationswassers, jetzt den Wassergehalt der Milch in Volumprocenten. Ohne den Kolben *B* zu entfernen, kann derselbe zu


Fig. 91.



1) William H. Watson, Chemic. News 1879 XL Nr. 1032 p. 102.

2) J. Petri und R. Muencke, Dingl. Journ. 235 p. 61; Chem. Zeit. 1879 Nr. 48 p. 720.

mehreren Operationen verwendet werden. Dieser Apparat lässt sich natürlich auch ebenso gut bei allen anderen Flüssigkeiten anwenden, die durch Destillation geradeauf in Trockenrückstand und einen sich verflüchtigenden flüssigen Bestandtheil sich scheiden. —

Charles A. Cameron[1]) hielt in Dublin einen Vortrag über die Verfälschung der Milch, der nichts enthält, was nicht in Deutschland schon längst bekannt ist. — Zur Prüfung der Milch empfiehlt B. Ohm[2]) dieselbe mit einer beliebigen Menge Gyps (30 Grm. genügen) zu einem steifen Brei anzureiben und die Erstarrungszeit zu beobachten. Bei einer Milch von 1,030 spec. Gewicht bei + 15 ° C. erstarrt die Masse in 10 Stunden, bei Zusatz von 25 Proc. Wasser schon in ca. 2 Stunden, bei 50 Proc. in ca. 1 1/2 Stunde und bei 75 Proc. in ca. 40 Minuten. Nach 24stündigem Stehen abgerahmte Milch von 1,033 spec. Gewicht, wie oben angegeben, behandelt, erstarrt in ca. 4 Stunden, mit 50 Proc. Wasser in ca. 1 Stunde, mit 75 Proc. in ca. 30 Minuten. Durch eine Temperaturerhöhung auf einen bestimmten Grad lässt sich die Erstarrungszeit entsprechend abkürzen. Die feste Milch-Gypsmasse kann zu weiteren Untersuchungen benutzt werden. Nach E. Reichardt, der die Beobachtungen Ohm's bestätigt, wäre durch vergleichende Versuche die Grenze der Genauigkeit noch festzustellen; bei einigermaassen grossen Verschiedenheiten der Mischung ist diese sehr leicht zu erkennen. — Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes führt F. Soxhlet[3]) auf folgende Art aus: 100 Cubikcentim. Milch werden mit 20 Grm. wasserfreiem Gyps unter Umrühren und Zerdrücken mit dem Spatel auf dem Wasserbade eingedampft, der trockne Rückstand in der Schale mit dem Pistill fein zerrieben und noch 10 Minuten nachgetrocknet. Zur Extraktion (mit Aether) dient ein Apparat, welcher sich von den gewöhnlichen Extraktionsröhren dadurch unterscheidet, dass der Aether nicht continuirlich durchfliesst, und sich dadurch blos immer mehr verdünnt, sondern zu wiederholten Malen ganz abfliesst und erneuert wird. Für die Milchsubstanz macht man sich eine cylindrische Hülse von Filtrirpapier, welches man um einen Holzcylinder von 30 Millim. Durchmesser mehrfach so aufwickelt, dass ein entsprechendes Stück überstehen bleibt. Dies biegt man, wie man ein Packet schliesst, zusammen, stampft es mehrmals auf, füllt den Milchrückstand ein, legt ein klein wenig Baumwolle auf und bringt das Ganze stehend in die Mitte des Apparates mit der Oeffnung nach oben gekehrt. Dann wird der Apparat mit einem Kork verschlossen durch dessen Bohrung das untere Rohr eines Rückflusskühlers geht und das Kölbchen in ein Wasserbad gesetzt, welches durch einen Thermoregulator auf

1) Charles A. Cameron, The Analyst 1879 March Nr. 36 p. 49.

2) B. Ohm, Archiv der Pharm. 1879 XII Nr. 3 p. 211; Industrie-Blätter 1879 Nr. 45 p. 401; Chem. Centralbl. 1879 p. 697; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2100; Chemic. News 1879 XL Nr. 1041 p. 229.

3) F. Soxhlet, Dingl. Journ. 232 p. 461; Chem. Zeit. 1879 Nr. 31 p. 429; Chem. Centralbl. 1879 p. 510.

70—72° geheizt wird. Im Kölbchen sind etwa 25 Cubikcentim. wasserfreier Aether und in den Extraktionscylinder hatte man vor dem Schliessen Aether gegossen. (Die Papierhülse muss einige Millimeter niedriger sein, so dass sie ganz von Aether bedeckt ist.) Das Wesentliche im Spiel des Apparates besteht darin, dass der Stand in dem Apparate durch Zufluss aus dem Rückflusskühler steigt, der Heber zu wirken beginnt und den Apparat vollständig entleert, worauf die Ansammlung von Aether von Neuem beginnt. Dies wiederholt sich in 1/2 Stunde 12—14 Mal, was für eine vollständige Extraktion hinreichend ist. War der Aether wasserfrei, so genügt nachher ein 15 Minuten langes Trocknen. Die ganze Analyse kann in zwei Stunden beendigt sein. Den Apparat liefert Ephraim Greiner in Stützerbach. — Louis Janke[1]) (Medicinal-Chemiker in Bremen) theilt die Ergebnisse von 54 Untersuchungen von Milch normal gefütterter Kühe und die Prüfung von 13 Milch-Stallproben (polizeilich entnommen) mit. — H. Bering[2]) giebt eine Methode der Bestimmung der festen Bestandtheile der Milch an, namentlich darin bestehend, dass man 1—2 Grm. Milch mit 0,09 Grm. calcinirter Magnesia in einer Platinschaale zur Trockne abdampft und den Rückstand wiegt. — Feser[3]) hat sein im vorigen Jahre[4]) beschriebenes Lactoscop dadurch verbessert, dass der untere Theil von Metall construirt und zum Abnehmen eingerichtet ist. Hierdurch wird die Reinigung erleichtert. Auch hat die Pipette eine andere Form erhalten; sie wird vollgesaugt und mit der Zunge (nicht mit dem Finger) geschlossen, was von den Controlebeamten leichter ausgeführt werden kann. — G. W. Wigner[5]) analysirte einige in England gebräuchliche Milchfärbemittel und Geheimmittel zum Conserviren der Milch. Die ersteren sind Orleanpräparate *(Extract of Annatto* und *Cake Annatto)*, die letzteren meist Gemische von Borax und Soda. —

Zur Controle der Verkaufsmilch[6]). Bei Gelegenheit der letzten Berliner Molkerei-Ausstellung im Jahre 1879 traten eine Anzahl Fachmänner zur freien Besprechung über Festsetzung einer Basis für die gesetzlichen Verordnungen betreffend Milch zusammen und gaben ihren diesbez. Ansichten in folgender von den HH. Sell, W. Kirchner, v. Klenze, P. Vieth, Soxhlet, Orth und Wittmack unterzeichneten Schrift Ausdruck.

α) *Basis für die Verordnungen betreffend Milch.* 1) Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch mittelst eines amtlich geprüften Aräometers mit möglichst weiter Skala (Ausdehnung der Skala 25—36, Intervalle 5 Millim.):

---

1) Beilage zu den Veröffentlichungen des Kaiserl. Deutschen Gesundheitsamtes 1879 Nr. 21.

2) H. Bering, Correspondenzbl. des Vereins analyt. Chemiker 1879 II Nr. 7; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1020 p. 264.

3) Feser, Chem. Centralbl. 1879 p. 799.

4) Jahresbericht 1879 p. 991.

5) G. W. Wigner, The Analyst 1879 May Nr. 38 p. 88.

6) Industrie-Blätter 1879 Nr. 18 p. 155; Dingl. Journ. 232 p. 381.

unter Berücksichtigung der vorhandenen Temperatur-Correktions-Tabellen bietet bis jetzt das einzige Mittel, rasch verdächtige Milch zu entdecken. Instrumente mit willkürlicher Skala sind nirgends zulässig. 2) Milch, deren specifisches Gewicht, welches nach allen bis jetzt vorliegenden Erfahrungen unter normalen Verhältnissen der Haltung und Fütterung des Viehes nur in den seltensten Fällen über die Grenze von 1,029 bis 1,033 hinausgeht, ausserhalb dieser Grenzen liegt, ist als verdächtig anzusehen und der chemischen Analyse zu unterwerfen, wobei der Chemiker die näheren Umstände, besonders die lokalen Verhältnisse eingehend zu prüfen hat. 3) Es erscheint als unbedingt nöthig, dass der mit der Untersuchung betraute Chemiker sich eine möglichst genaue Kenntniss der Haltung und Fütterung des Milchviehes, sowie der Verhältnisse des Milchhandels innerhalb des Bezirkes, auf welchen sich seine Thätigkeit erstreckt, verschaffe. Dadurch, dass er über ein grösseres Material derartiger Beobachtungen verfügt, wird sein Urtheil wesentlich an Sicherheit gewinnen. 4) Bei der Entnahme der zur Prüfung dienenden Milchquantitäten ist sorgfältigst darauf Rücksicht zu nehmen, dass dieselben auch wirklich wahre Durchschnittsproben darstellen. Die Prüfung der Milch darf nicht bei Temperaturen über 25° vorgenommen werden. 5) Falls ein Instrument länger als ein Jahr im Gebrauch bleiben sollte, ist dasselbe wiederholt auf seine Richtigkeit zu prüfen. 6) Ein einigermaassen sicherer Rückschluss auf den Fettgehalt der Milch aus der nach irgend welcher Methode ermittelten Rahmmenge ist unmöglich. 7) Wenn irgend thunlich, soll in zweifelhaften Fällen die Stallprobe gemacht werden, hierbei ist ganz besonders auf das Ausmelken der Kühe Gewicht zu legen. 8) Da die auf Undurchsichtigkeit der Milch beruhenden optischen Methoden im Princip falsch sind, erscheinen sie für die polizeiliche Controle als unbrauchbar. 9) Eine Verurtheilung kann nur dann stattfinden, wenn sämmtliche in vorstehenden Paragraphen angeführten Cautelen (Probenahme, Benutzung der Instrumente) die gehörige Berücksichtigung fanden. 10) Abgesehen von der Untersuchung der Milch auf das specifische Gewicht ist dieselbe auch noch darauf hin zu prüfen, ob sie nicht nach anderer Richtung (abnormes Verhalten in Bezug auf Aussehen, Geruch, Geschmack und dergl.) gegründeten Verdacht zur Beanstandung bietet. 11) Ergiebt sich ein Verdacht, so hat der controlirende Beamte eine Durchschnittsprobe vorschriftsmässig zu entnehmen und dieselbe dem Chemiker zu überweisen. Da es unmöglich ist, die Verfälschung der Milch sofort zu constatiren, ist von der Confiskation Abstand zu nehmen, sofern die Milch nicht Erscheinungen zeigt, welche an reiner, normaler Milch nicht beobachtet werden.

β) Constatirung der Verfälschung. 1) Die Constatirung der Verfälschung kann durch chemische Analyse bezw. durch Stallprobe erfolgen. 2) Es ist für den Experten unumgänglich nothwendig, sich an Minimalzahlen zu halten; für Fett soll als Minimalzahl 2,5 Proc. festgesetzt werden; es ist wünschenswerth, dass ausserdem das Verhältniss von Eiweiss zu Fett Berücksichtigung finde; dieses Verhältniss glauben wir vorläufig auf 100 Eiweiss zu 80 Fett feststellen zu können. 3) Die Stallprobe bietet nur durch die vergleichende Feststellung des specifischen Gewichtes sichere Anhaltspunkte und ist möglichst am folgenden Tage, spätestens nach Verlauf von 48 Stunden vorzunehmen und darf sich nur auf Milch beziehen, welche von gleichen Melkzeiten stammt. 4) In den meisten Fällen wird es möglich sein, auf Grund des specifischen Gewichtes, sowie des Fettgehaltes der Milch event. auch auf Grund der Stallprobe ein definitives Urtheil abzugeben — im anderen Falle wird es nothwendig sein, auf eine weiter gehende analytische und mikroskopische Prüfung der Milch zurückzugreifen. Eine absolute Gewissheit in allen Fällen zu erlangen ist nicht möglich — selbst nicht auf Grund einer vollständigen chemischen Analyse. Princip des Vorgehens muss aber sein, die Fälschungen auf das möglichst geringe Maass zurückzuführen und die Verurtheilung Unschuldiger mit möglichster Sicherheit auszuschliessen. Magermilch muss als solche declarirt sein. —

Lefeld[1]) (in Schöningen) nahm ein Patent auf eine Centrifuge zur Entrahmung von Milch[2]). Diese Centrifuge (Fig. 92 und 93) besteht aus einer Blechtrommel, die an einer vertikalen Triebwelle befestigt ist, welche (zufolge Unterbetrieb) mittelst Hand oder durch einen Motor in schnelle Umdrehung versetzt wird (etwa 720 Umdrehungen in der Minute), wodurch alle im Innern des hohlen Trommelraumes befindlichen losen Körper mit gewaltiger Kraft gegen den Mantel der sich drehenden Trommel gepresst werden. Wenn das Füllmaterial der Trommel nicht abgerahmte Milch ist, so steigt die flüssige Masse gar bald rings der ganzen Innenwand der Trommel in die Höhe, dabei erst in der Mitte eine Einsenkung (ein hohles Umdrehungs-Paraboloid) bildend, bis recht bald, bei voller Umdrehzahl, alle Milch den ganzen Innenmantel der Trommel gleichsam hautförmig bedeckt, die innere Begrenzungsfläche der äusseren parallel ist. Nach und nach scheidet sich der specifisch leichtere Rahm derartig von der Milch ab, dass er den oberen Theil des Flüssigkeitsmantels einnimmt. Nach ca. 30 Minuten ist

Fig. 92.

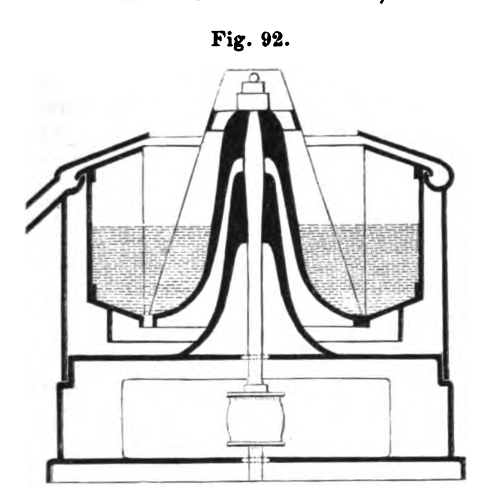
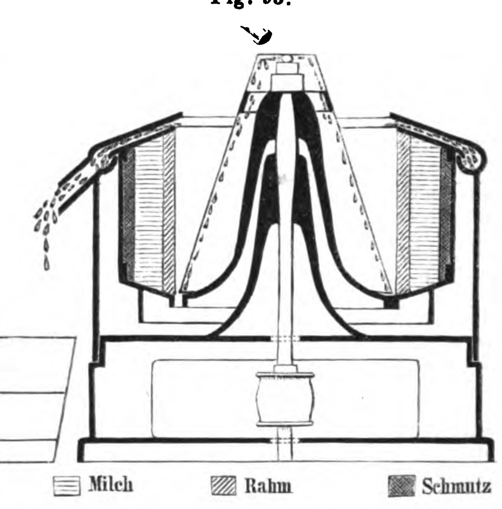


Fig. 93.



1) Lefeld, Wider die Nahrungsfälscher 1879 Nr. 2 p. 25; Industrie-Blätter 1879 Nr. 12 p. 100.

2) In dem Molkereiwesen wurde von der Centrifugalkraft schon wiederholt Gebrauch gemacht, so von Stjernsvärd bei der Construktion seines Centrifugal- oder Turbinenbutterfasses; vergl. Jahresbericht 1857 p. 336.

die Ausscheidung des Rahms aus 200 Liter Milch (im Maximum bis zu 95 Proc.) vollendet und es handelt sich nur noch um die Entfernung des gewonnenen Rahmringes, was wie folgt geschieht. Ein Theil der vertikalen Triebwelle, welcher in der Mitte der hohlen Trommel emporsteigt, ist von einer geeigneten, oben offenen, Röhre umgeben, deren unteres Ende mit dem Innenmantel der Trommel communicirt. Füllt man daher (bei noch immer rasch umlaufender Trommel) neue Milch (und zwar bereits abgerahmte) nach, so steigt dieselbe durch die Röhre, wie die zuerst eingebrachte Milch, ebenfalls an der Innenwand der Trommel empor, zwingt aber die bereits vorhandene Milch zum ferneren Aufsteigen, was schliesslich in ein vollständiges Ueberlaufen des Rahms übergeht und was man so lange fortsetzt, d. h. den Umlauf der Trommel nicht eher unterbricht, als bis statt des Rahms die nachkommende Milch überzulaufen beginnt. Aller Rahm, welcher über den höchsten Rand der sich drehenden Trommel geflossen ist, läuft in einen geeigneten Ring, der das obere Ende des starken gusseisernen Gehäuses bildet, womit die rotirende Trommel an den Seiten concentrisch umgeben wird und aus welchem die Rahmmasse einer bestimmten Abflussstelle (mit geeigneter Ausflussmündung) zuströmt. Nachdem die Milch in solcher Centrifuge einige Minuten herumgeschleudert ist, hat sie die auf Fig. 93 ersichtliche Lage eines vertikal stehenden Cylinders angenommen, in dem gar bald drei verschiedene Schichten gebildet sind; die innerste stellt den Rahm dar, die mittelste die entfettete Milch, die der Trommel zunächst liegende ist eine braune, fest anhaftende Schmutzmasse. Man hat früher angenommen, dass durch mehrmaliges Durchseihen der Milch durch feine Haarsiebe alle beim Melken in dieselbe gelangten Stoffe, wie Kuhhaare, Epidermistheilchen, der Schmutz der Melkenden und verschiedene Exkrete des Euters entfernt werden müssten. Die Centrifuge hat das Gegentheil bewiesen und wer einmal diese unbeschreiblich widerliche Schmutzschicht aus einer vorher dreimal durchgeseihten Milch gesehen hat, wird es begreiflich finden, dass mancher Anhänger dieser Maschine es ganz hauptsächlich aus diesen Gründen ist. Allein die Vortheile liegen nicht nur in der Gewinnung von reineren Produkten und in der Unmöglichkeit, dass diese leicht in Verderbniss übergehen, sondern ganz besonders in der vollkommeneren Ausbeute des Fettes, als dem ersten Hauptprodukt. Bei der gewöhnlichen Aufrahmung werden nur 60 Proc. des Fettes bei 21 Rahm aus 100 ursprünglicher Milch gewonnen. Bei der Lefeld'schen Centrifuge hat man es ganz in der Hand, wie viel Fett man in dem abgeschwabbten Rahm haben will. Lässt man z. B. von 100 Liter Milch 7 Liter Rahm abfliessen, so erhält man einen Rahm von folgender Zusammensetzung:

Wasser	58,12	Proc.
Fett	34,06	„
Zucker	1,63	„
Asche	0,48	„
Caseïn und Albumin	5,71	„

und schon bei einer Rahmentnahme von 15 Liter auf 100 Liter Milch erhält man eine Ausbeute von 92,4 Proc. des Gesammtfetts und eine Magermilch mit nur 0,31 Proc. Fett. Der mit der Maschine gewonnene Rahm kann dann natürlich weiter mittelst Maschinen zu Butter verarbeitet werden. —

In der in London unter dem Namen Rahm von Devonshire (*Devonshire Cream*) verkauften Sahne fand A. Wynter Blyth[1]) bei der Analyse:

Wasser	28,675
Caseïn	3,530
Albumin	0,521
Galactin	0,050
Lactochrom	nicht bestimmt
Milchzucker	1,723
Fett	65,011
Asche	0,490
Chlor in der Asche	0,013
Calciumphosphat	0,373

F. J. Voigt und A. O. Schulze[2]) nahmen ein Patent auf ein Verfahren zur Conservirung von Milch (D. R. P. Nr. 2940). Es besteht darin, Milch dadurch für 2—3 Tage zu conserviren, dass dieselbe in passende Gefässe unter 2—4 Atmosphären Druck eingepresst wird. — W. Nägeli (in Mittersendling-München) stellt seit kurzer Zeit conservirte Milch dar, die allenthalben, wo man sie zu prüfen Gelegenheit hatte, grosses Aufsehen erregt. Die Milch bleibt in ihrem ursprünglichen flüssigen Zustande und erhält keinen Zusatz von Zucker; sie ist auf unbegrenzte Dauer haltbar und enthält nach einer im Frühjahr 1879 ausgeführten Analyse (bei 1,037 Vol.-Gew.) Asche 0,87, Zucker 4,84, Rückstand 13,78, Wasser 86,22, Fett 3,24. Dass die Nägeli'sche Milch ohne Zusatz eines antiseptisch wirkenden Mittels hergestellt worden ist, folgt aus der Beobachtung, dass nach dem Oeffnen der Flacons die Milch denselben Process der Zersetzung in der nämlichen Zeit durchzumachen hat, wie frische Milch. Die conservirte Milch ist der condensirten Milch weit vorzuziehen und wird letztere an vielen Orten in Bälde verdrängen, da sie noch dazu weit wohlfeiler ist. Nach dem Mitte Juli 1879 ausgegebenen Preiscourant kostet ein Glas Kuhmilch (mit 1 Liter Inhalt) und ausgezeichnet durch ihren Rahmgehalt Mark 0,70 — 0,75. Dieses neue Präparat (wie alle Conserven der Conservenfabrik von W. Nägeli) verdient die grösste Beachtung. (Wr.)

O. Hehner[3]) publicirte eine Anzahl von Analysen von condensirter Milch und zwar solcher der *Anglo-Swiss-Company* in Norwegen hergestellte, ferner von Präparaten aus der Schweiz, Gerber und Co.'s *Condensed Milk*, *Cream Milk*, Hooken's Process und end-

1) A. Wynter Blyth, The Analyst 1879 August Nr. 41 p. 142.
2) F. J. Voigt und A. O. Schulze, Dingl. Journ. 232 p. 94.
3) O. Hehner, The Analyst 1879 March Nr. 36 p. 44.

lich Nestle's *Swiss Milk.* — Louis Janke[1]) (Medicinal-Chemiker in Bremen) untersuchte condensirte Milch (aus der Fabrik zu Waterloo, Belgien). Aeusseres Ansehen und Consistenz entsprachen vollständig dem Präparate von Cham bei Zug[2]) und dem von Kempten (Bayern)[3]). Die chemische Analyse ergab:

Caseïn	= 9,28	Proc.
Fett	= 12,43	„
Zucker	= 49,71	„
Albumin	= 0,24	„
Asche	= 2,39	„
Wasser	= 25,95	„

F. Fischer[4]) (in Hannover), der über die Milchuntersuchungen und die Methoden der Milchprüfung ein ausführliches und sachkundiges Referat erstattet, sagt in Bezug auf viele Analysen: dieselben bestätigen, dass es *geradezu unverantwortlich* ist, wenn Chemiker eine Milch, die weniger als 2,8 oder selbst 3 Proc. Fett, oder 11,5 Proc. Trockensubstanz enthält, für verfälscht erklären!

L. Manetti und G. Musso[5]) haben eine Reihe nach Abscheidung des Käses abgeschäumter Molken untersucht. Als Beispiel mögen folgende zwei Analysen nebst der Zusammensetzung der dazu verwendeten Milch angeführt werden:

Bestandtheile	Milch	Abgeschäumte Molken	Milch	Abgeschäumte Molken
Wasser	88,930	93,352	89,052	93,971
Trockensubstanz .	11,070	6,648	10,948	6,029
Stickstoff . . .	0,551	0,085	0,561	0,093
Milchzucker . .	4,979	5,176	4,633	4,770
Säure	0,109	0,198	0,080	0,096
Fett	2,026	0,026	1,763	0,042
Asche	0,736	0,570	0,768	0,592
Kali	21,697	32,991	25,191	33,948
Natron	9,211	13,895	7,424	13,316
Kalk	27,181	16,710	25,771	20,310
Magnesia . . .	2,349	0,451	2,129	0,374
Eisenoxyd . . .	0,433	0,132	1,382	0,145
Schwefelsäure . .	2,169	1,246	2,243	1,469
Phosphorsäure .	26,210	18,810	25,249	15,306
Chlor	11,101	15,946	10,165	15,447

1) Louis Janke, Beilage zu den Veröffentlichungen des Kaiserl. Deutschen Gesundheitsamtes 1879 Nr. 21.

2) Jahresbericht 1867 p. 516; 1868 p. 592; 1874 p. 811, 812.

3) Jahresbericht 1868 p. 591; 1874 p. 811, 815.

4) L. Manetti und G. Musso, Landwirthschaftl. Versuchs-Stat. 1879 XXIII p. 429; Dingl. Journ. 235 p. 440; Chem. Centralbl. 1879 p. 440.

5) Dingl. Journ. 235 p. 440.

Nach einer Mittheilung von Wegner[1]) werden die Molken jetzt in vielen Senffabriken zum Anmachen des Senfes verwendet.

Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung der Butter und deren Prüfung lieferten ferner E. W. T. Jones[2]) und J. M. Milne[3]). — M. Schrodt[4]) stellte eine Reihe von Versuchen an über Milch- und Rahmbuttern. Um festzustellen, bei welcher Art der Butterung am meisten von dem in der Milch enthaltenen Butterfett gewonnen wird, hat der Verf. Milch theils bis zur schwachen Säuerung etwa 34 Stunden stehen lassen und dann verbuttert, während der andere Theil zum Aufnehmen in runden Blechsatten aufgestellt und nach 36 Stunden abgerahmt wurde. Die Dauer des Butterns belief sich beim Milchbuttern auf 35—36 Minuten, beim Rahmbuttern dagegen auf 25—35 Minuten. Die erhaltene Butter hatte folgende Procentzusammensetzung:

	Milchbutter			*Rahmbutter*		
Fett	76,948	81,172	81,876	82,756	83,804	84,322
Caseïn und Milchzucker .	4,776	2,684	2,644	2,514	2,275	1,743
Salze	0,310	0,114	0,147	0,078	0,138	0,136
Wasser	17,966	16,030	15,333	14,652	13,783	13,799

Die Versuche ergeben, dass beim Milchbuttern zwar mehr Butter als beim Rahmbuttern gewonnen wird, dass aber diese Mehrausbeute nicht bedingt ist durch einen grösseren Fettgehalt der betreffenden Butter, sondern, wie obige Analysen zeigen, durch einen Mehrgehalt an Caseïn, Milchzucker und Wasser — ein Umstand, welcher auch für die Aufbewahrung derselben von Bedeutung ist. Dagegen wurden beim Rahmbuttern durchschnittlich 5 Proc. Fett der Milch mehr gewonnen als beim Milchbuttern. —

E. Reichert[5]) vereinfachte die Hehner'sche Butterprobe[6]). Man wiegt 0,5 Grm. wasserfreies, durch Baumwolle filtrirtes Fett in einem etwa 150 Cubikcentim. fassenden Kolben ab und fügt dann 1 Grm. Kalihydrat und 20 Cubikcentim. Alkohol (von 80 Proc.) hinzu. Diese Mischung wird im Wasserbade unter fleissigem Umschütteln so lange behandelt, bis die erhaltene Seife eine nicht mehr aufschäumende schmierige Masse bildet. Hierauf werden 50 Cubikcentim. Wasser in das Kölbchen gegeben und die Seife, nachdem sie sich im Wasser gelöst hat, mit 20 Cubikcentim. verdünnter Schwefelsäure (1 Cubikcentim. reiner Schwefelsäure auf 10 Cubikcentim. Wasser) zerlegt. Man unterwirft nun den Inhalt des Kölbchens der Destillation

1) Wegner, Milchzeit. 1879 p. 365; Dingl. Journ. 233 p. 175.
2) E. W. T. Jones, The Analyst 1879 Nr. 36 p. 39.
3) J. M. Milne, The Analyst 1879 Nr. 36 p. 40.
4) M. Schrodt, Milchzeit. 1879; Dingl. Journ. 234 p. 159; Chem. Centralbl. 1879 p. 816.
5) E. Reichert, Zeitschrift f. analyt. Chemie XVIII p. 68; Industrie-Blätter 1879 Nr. 18 p. 158; Chem. Centralbl. 1879 p. 149; Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXII Nr. 6/7 p. 377.
6) Jahresbericht 1878 p. 1000.

mit der Vorsicht, dass man, um das Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, einen schwachen Luftstrom durch letztere leitet. Auch empfiehlt es sich eine Kugelröhre mit weiter Oeffnung, wie solche bei der Bestimmung des Siedepunktes angewandt wird, mit dem Kölbchen zu verbinden, um ein Ueberspritzen von Schwefelsäure zu verhüten. Das Destillat, welches namentlich bei blutarmen Fetten und bei rascher Destillation stets etwas feste Fettsäuren absetzt, wird unmittelbar durch ein angefeuchtetes Papierfilter in ein 50 Cubikcentim.-Fläschchen filtrirt. Nachdem etwa 10—20 Cubikcentim. davon übergegangen, giesst man das Destillat wieder in das Kölbchen zurück und setzt hierauf die Destillation fort, bis das Fläschchen genau 50 Cubikcentim. Destillat enthält. Das Destillat, welches bei mässigem Gange der Destillation eine wasserhelle Flüssigkeit bildet, wird sofort nach Zusatz von 4 Tropfen Lackmustinktur mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge titrirt. Die Titration ist beendet, wenn die blaue Farbe des Lackmus auch nach längerer Zeit bestehen bleibt. Die von dem Verf. beigefügten Belege zeigen die Schärfe und Brauchbarkeit des Verfahrens. 13 Sorten käuflicher Butter wurden untersucht und verlangten im Durchschnitt 13,97 Cubikcentim. Natronlauge. Vorbehältlich weiterer Untersuchungen kann man jede Butter, welche über 13 Cubikcentim. erfordert, als ächt bezeichnen, dagegen glaubt Verf. die Aechtheit beanstanden zu müssen, sobald weniger als 12,5 Cubikcentim. nöthig sind. — Was Fettmischungen betrifft, welche zur Fälschung der Butter dienen, so kommen namentlich Schweinefett, Nierenfett von Rindern und gereinigtes Rüböl in Betracht. Es verlangen, wie direkte Bestimmungen ergaben: Schweinefett 0,30, Nierenfett 0,25, Rüböl 0,25. Um das Gesetz aufzufinden, nach welchem der Verbrauch an Natronlauge mit dem Butterfettgehalte einer Fettmischung zunimmt, wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt.

a) Es wurde Butterfett und Schweinefett in bestimmten Verhältnissen zusammengeschmolzen und die einzelnen Mischungen wie oben untersucht. Das Ergebniss ist nachstehend mitgetheilt; die erste mit B vorbemerkte Zeile giebt die Butterfettprocente, die zweite mit n vorbemerkte die erforderlichen Cubikcentimeter Natronlauge:

B	0		20		40		60		80		100
n	0,30		3,10		5,90		8,50		11,50		14,30
Differenz		2,80		2,80		2,60		3,00		2,80	

Aus dieser Zahlenreihe lässt sich auf das Gesetz schliessen, dass der Gehalt an Butterfett und der Verbrauch an Natronlauge im gleichen Verhältniss zunehmen. Bezeichnet man daher mit a und b zwei noch zu bestimmende Coëfficienten, so kann man setzen

$$B = a\,(n - b).$$

Berechnet man aus den obigen Daten die wahrscheinlichsten Werthe von a und b, so erhält man:

$$B = 7{,}20\,(n - 0{,}32) \text{ und } n = 0{,}1389\,B + 0{,}32.$$

Aus der letzten Gleichung ergiebt sich, wenn man B der Reihe nach gleich 0, 20, 40 etc. setzt und die berechnete Menge Natronlauge mit der gefundenen vergleicht:

B	0	20	40	60	80	100
n gef.	0,30	3,10	5,90	8,50	11,50	14,30
n ber.	0,32	3,10	5,88	8,65	11,43	14,21

Die Abweichungen der gefundenen und der berechneten Werthe sind so klein, dass sie noch innerhalb der Fehlergrenze der Titrirmethode liegen.

b) Um das oben ausgesprochene Gesetz noch schärfer zu begründen, wurden Mischungen von Butterfett und einem Fett, welches aus 50 Proc. Schweinefett, 30 Proc. Nierenfett und 20 Proc. Rüböl zusammengeschmolzen war, in je zwei Proben untersucht und folgende Resultate erhalten:

B	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
n_1	0,20	1,65	3,15	4,60	5,95	7,30	8,90	10,15	11,55	13,00	14,50
n_2	0,20	1,65	3,15	4,50	6,10	7,45	8,75	10,20	11,60	13,20	14,50
Mittel	0,20	1,65	3,15	4,55	6,02	7,37	8,82	10,17	11,58	13,10	14,50

Berechnet man aus diesen Daten wieder die wahrscheinlichsten Werthe von a und b, so erhält man

$$B = 7{,}046\ (n - 0{,}28) \text{ und } n = 0{,}1420\ B + 0{,}28.$$

Stellt man die aus der letzten Gleichung sich ergebenden Werthe von n mit den durch den Versuch gefundenen Mittelwerthen zusammen, so findet man:

B	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
n gef.	0,20	1,65	3,15	4,55	6,02	7,37	8,82	10,17	11,58	13,10	14,50
n ber.	0,28	1,70	3,12	4,54	5,96	7,38	8,80	10,22	11,64	13,06	14,48

Die gefundenen und die berechneten Werthe stimmen augenscheinlich so gut zusammen, dass das oben ausgesprochene Gesetz als erwiesen betrachtet werden darf. — Um den wahrscheinlichsten Gehalt einer Fettmischung an Butterfett zu bestimmen, benutzt man die Formel $B = a\ (n - b)$, wenn man die Werthe von a und b so wählt, dass sie den wahrscheinlichsten Werthen von n für reine Butter und die zur Fälschung angewendeten Fette entsprechen. Für $B = 0$ schwankt der Werth von n zwischen 0,28 und 0,32 und kann somit gleich 0,30 gesetzt werden. Man hat daher:

$$0 = a\ (0{,}30 - b) \text{ und hieraus } b = 0{,}30.$$

Für $B = 100$ ist der wahrscheinlichste Werth von n nach den 13 Untersuchungen von Butter gleich $14{,}00 \pm 0{,}45$; somit hat man:

$$100 = a\ (14{,}00 \pm 0{,}45 - 0{,}30) \text{ und daraus } a = 7{,}30 \pm 0{,}24.$$

Die obige Gleichung geht daher über in:

$$B = (7{,}30 \pm 0{,}24)\ (n - 0{,}30),$$

d. h. um den wahrscheinlichen Butterfettgehalt eines Fettgemisches in Procenten zu finden, ziehe man von der Anzahl der zur Titration verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge 0,30 ab und multiplicire

den Rest mit 7,30. Der wahrscheinliche Fehler, welcher bei dieser Bestimmung begangen wird, beträgt:

$$\pm 0{,}24\ (n - 0{,}30).$$

Hiernach wird derselbe um so grösser, je grösser n, also auch der Buttergehalt, ist und beträgt z. B. für $n = 14$ und $B = 100$

$$\pm 0{,}24\ .\ 13{,}7 = \pm 3{,}3 \text{ Proc.}$$

Es ist sicher, dass über die Grenzen der Gültigkeit dieser Zahlenwerthe weitere und in grösserem Umfange ausgeführte Untersuchungen zu entscheiden haben. Sollte sich dabei die vom Verf. ausgesprochene Ansicht bestätigen, dass ein Butterfett, welches nur 12,5 Cubikcentim. Natronlauge erfordert, schon verfälscht ist, so wäre man mittelst der angegebenen Methode im Stande, Verfälschungen von Butterfett, welche mehr als 10 Proc. betragen, mit Bestimmtheit nachzuweisen. — E. Meissl[1]) (in Wien) fand bei ausgedehnten Untersuchungen über Butterschmalz, dass Reichert'sche vereinfachte Butterprüfung (vergl. Seite 944) als eine der sichersten Proben die vollste Beachtung verdiene. — Zu vorstehender Butterprüfungsmethode machen Bemerkungen G. W. Wigner[2]) und A. H. Allen[3]). —

J. Harter Bell[4]) bringt eine Notiz über Estcourt's Butterprüfungsapparat[5]). Derselbe dient zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Fetten bei einer constanten Temperatur. Der Verf. hat als vereideter Analytiker Gelegenheit gehabt, sehr viele Butterprüfungen auszuführen, und dabei hat sich der genannte Apparat als sehr vortheilhaft erwiesen, ja er ist der Meinung, dass, wenn dieser Apparat den Analytikern genügend bekannt wäre, sein Gebrauch ein ganz allgemeiner wäre. Der wesentliche Theil des Apparates ist eine Westphal'sche Waage, deren Thermometer in eine Probirröhre taucht, welche das geschmolzene Fett enthält. Es ist ferner vorhanden ein Wasserbad, in welches ein zweites Gefäss dampfdicht eintaucht. Dieses enthält Paraffin und ein hineintauchendes Thermometer. Man erwärmt, bis das Paraffin eine constante Temperatur angenommen hat, worauf man die Bestimmung des specifischen Gewichtes mit der Waage in bekannter Weise ausführt. Die einzige selbstverständliche Vorsicht, welche man zu nehmen hat, ist die, dass der Körper des eintauchenden Thermometers weder den Boden noch die Seitenwand der Probirröhre berührt. —

E. Koenigs[6]) lieferte folgenden Beitrag zur Butteruntersuchung. Trotz der Bedenken, die gegen die Bestimmung

1) E. Meissl, Dingl. Journ. 233 p. 229; Chem. Centralbl. 1879 p. 586.
2) G. W. Wigner, The Analyst 1879 Nr. 40 p. 132; 43 p. 182.
3) A. H. Allen, The Analyst 1879 Nr. 42 p. 162.
4) J. Harter Bell, Chemic. News XXXVIII p. 267; Chem. Centralbl. 1879 p. 127.
5) Vergl. auch Skalweit in „Wider die Nahrungsfälscher“ 1879 II Nr. 2 p. 22.
6) E. Koenigs, Industrie-Blätter 1879 Nr. 50 p. 455; Dingl. Journ. 232 p. 286; Chem. Centralbl. 1879 p. 127.

des specifischen Gewichtes als einfachste Butterprüfung laut werden, haben doch die Chemiker Englands dieselbe als Controle neben der Methode von Hehner fortwährend angewendet. Sie nehmen das specifische Gewicht der Butter bei einer Temperatur von 37,8° C. = 100° F. nach dem Vorschlage von Bell. Das Resultat wird durch Wägung eines bestimmten auf genannte Temperatur erwärmten Volumens Butter gewonnen. Hierbei hat sich nun im Allgemeinen für die Butterfette ein specifisches Gewicht herausgestellt, welches zwischen 0,911 und 0,913 fällt und selten unter 0,910 sinkt. Dagegen zeigen alle anderen Fette 0,9028—0,9045. Der Verf. hat nach einem von Estcourt im Jahre 1876 angegebenen und von ihm verbesserten Verfahren einen Apparat construirt, mittelst dessen man das specifische Gewicht des Butterfettes genau bei 100° bestimmt. Dasselbe besteht aus mehreren Wasserbädern, welche nur mit einem Abzugsrohre für den Dampf versehen und sonst ganz geschlossen sind. In dem Deckel eines jedes Wasserbades befinden sich 4 Oeffnungen zu der Aufnahme von 4 Glascylindern (Reagensröhren ca. 1¼ Zoll weit und 8—9 Zoll lang). Diese sind mittelst darüber gezogener Gummiringe in die Oeffnungen des Deckels, welche durch starke Messingringe gebildet werden, luftdicht eingepasst. Die Einsetzung dieser Proberöhren geschieht so, dass jede derselben ca. ½ Zoll über den Umfassungsring emporragt, so dass der Meniscus einer das Rohr fast erfüllenden Flüssigkeit genau in der richtigen Stellung des Auges wahrgenommen werden kann. Ein gleich bleibendes Niveau des kochenden Wassers in den Dampfapparaten wird in ähnlicher Weise wie bei den continuirlichen Wasserbädern erreicht. Da geringe Temperaturschwankungen von Einfluss auf die Bestimmungen sind, so wird das Untersuchungsobjekt stets unter denselben Bedingungen mit Rinderfett, Kunstbutter und Naturbutter verglichen. Ein im Gange befindlicher Apparat enthält daher ein Rohr mit der zu untersuchenden Butter, während die drei anderen mit den angeführten Vergleichsproben gefüllt sind. Diese 4 Fette können somit unter genau denselben Bedingungen verglichen und das Versuchsobjekt darnach beurtheilt werden. Das specifische Gewicht selbst wird durch kleine von dem Verf. construirte Aräometer von ca. 5½ Zoll Länge mit einer Skala von 0,845—0,870 bestimmt. Mit Hülfe einer Anzahl solcher Butteraräometer war es möglich unter denselben Temperaturbedingungen und mittelst zweier Apparate vergleichende Versuche mit 8 Proben anzustellen. Man fand bei 100° für Kunstbutter 0,859, Naturbutter 0,865—0,868, meist 0,867, für Rinderfett 0,860, für Hammelfett 0,860, für Schmalz 0,861, für Pferdefett 0,861. Mischungen von Naturbutter mit fremdem Fett, z. B. Kunstbutter, ergaben Zahlen, welche zwischen 0,859 und 0,865 liegen. —

J. Koettstorfer[1]) beschrieb eine neue Methode zur

---

1) J. Koettstorfer, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1879 p. 199; Analyst 1879 Nr. 39 p. 106; Archiv der Pharm. 1879 XV p. 74; Berichte der deutschen

Untersuchung der Butter auf fremde Fette. Butter enthält, wie die Untersuchungen nach der Hehner'schen Methode gezeigt haben, bedeutend mehr Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalt, also kleinerem Molekulargewicht (flüchtige, in Wasser lösliche) als andere Fette, also mehr Säuremoleküle wie diese in gleicher Gewichtsmenge, und wird daher zur Verseifung mehr Kali bedürfen. Der Verf. bestimmt nun nicht wie Hehner die Menge der unlöslichen fetten Säuren, oder wie W. Heintz und Dupré die in Wasser löslichen durch Titriren, sondern maassanalytisch die sämmtlichen in einem Fette vorkommenden Fettsäuren. Er verseift 1 bis 2 Grm. filtrirtes Butterfett in einem ca. 70 Cubikcentim. fassenden hohen bedeckten Becherglase mit 25 Cubikcentim. alkoholischer Kalilösung von ungefähr $^1/_2$ Normalstärke durch 15 Minuten langes Erwärmen im Wasserbade, und titrirt mit $^1/_2$ Normalsalzsäure unter Verwendung einer sehr verdünnten weingeistigen Lösung von Phenolphtaleïn als Indikator. Der Titer der Kalilösung ist wegen der Oxydation des Weingeistes nicht ganz stabil und wird in ebenfalls 25 Cubikcentim., die in gleicher Weise erwärmt werden, wie bei der Bestimmung der Fette, festgestellt. Verf. macht seine Angaben nach den Milligramm Kaliumhydroxyd, die zur Verseifung von 1 Grm. Fett nöthig sind, und hat gefunden, dass

1	Grm.	Butterfett	221,4—232,4	Milligrm. K(OH),	Mittelzahl 227,
1	„	Rindstalg	196,5	„	„
1	„	Schweinefett	195,5	„	„
1	„	Oleo-Margarin	195,5	„	„
1	„	Hammeltalg	197,0	„	„
1	„	Olivenöl	191,8	„	„
1	„	Rüböl	178,7	„	„

bedarf. Unter Zugrundelegung der obigen Mittelzahl 227 für reines Butterfett und 195,5 für Schweinefett und Oleomargarin, die nach des Verf. Meinung zumeist als Verfälschungsmittel verwendet werden, ergiebt sich zur procentischen Bestimmung der fremden Fette, wenn n gleich der für 1 Grm. Fett gefundenen Menge KHO ist, die Formel:

$$(227-195,5):(227-n) = 100:x, x = (227-n)\ 3,17.$$

Bei der grossen Verschiedenheit der für Rüböl und Olivenöl gefundenen Zahlen hält der Verf. das beschriebene Verfahren, wenn erst durch ausgedehnte Versuchsreihen die resp. Grenzwerthe fixirt sein werden, für geeignet nicht blos zur qualitativen, sondern auch der quantitativen Ermittelung der Verfälschung des Olivenöls mit Rüböl. Nach einer späteren Notiz hat der Verf. den Werth seiner Methode durch eine Anzahl Untersuchungen ächter und verfälschter Butter bestätigt. Bezüglich der Endreaktion führt er an, dass so lange titrirte Salzsäure zuzusetzen ist, bis die vom Phenolphtaleïn herrührende violette Färbung vollständig verschwunden ist und die Lösung rein

---

chem. Gesellschaft 1879 p. 1133; Chem. Centralbl. 1879 p. 558 und 585; Chem. Zeit. 1879 Nr. 22 p. 287; 41 p. 599; Dingl. Journ. 232 p. 286.

gelb erscheint. Bei ranzig gewordener Butter fand er den Kaliverbrauch um 1,5 und 1,4 Milligrm. niedriger als bei derselben frischen, da ein Theil der freigewordenen Säuren sich verflüchtigt hatte. Um zu bestimmen, wie weit eine Butter verdorben, ranzig geworden ist, und dafür einen bestimmten Zahlenausdruck zu gewinnen, löst der Verf. 3—10 Grm. filtrirtes Butterfett in Aether, dem nach Zusatz von einigen Tropfen weingeistiger Phenolphtaleïnlösung die geringe Menge freier Säure, die er meist enthält, durch Zusatz alkoholischer Kalilösung bis zur bleibenden violetten Färbung genommen ist, und titrirt mit weingeistiger Kalilösung. —

E. Mylius[1]) gab eine einfache Methode der Butterprüfung an, welche stets verwendbar ist, wenn die Butter im nicht ausgelassenen Zustande vorliegt, also ihre ursprünglichen Formenbestandtheile noch enthält. Es ist bekannt, dass die Butter aus einer Menge kleiner Kügelchen besteht, welche unter dem Mikroskop leicht wahrnehmbar sind. Es ist ferner bekannt, dass alle geschmolzenen Fette nach dem Erstarren krystallinische Struktur besitzen. Ein Gemenge gewöhnlicher Butter und fremder Fette wird daher, wie auch von anderen Seiten hervorgehoben worden ist, durch das Mikroskop erkennbare Krystalleinschlüsse enthalten. Allein es gehört Uebung dazu, diese Krystalle bei gewöhnlicher Beleuchtung, zumal wenn sie in kleiner Menge vorhanden sind, aufzufinden, noch weniger ist man im Stande, ihre Abwesenheit mit Bestimmtheit zu behaupten. Eine ganz andere Bedeutung aber gewinnen dieselben, wenn man das betreffende Objekt im polarisirten Lichte betrachtet. Bei gekreuzten Prismen erscheint ungeschmolzene Butter, selbst ranzige, ein Jahr lang unter Salzwasser aufbewahrte, dunkel. Man erkennt nur ganz schwach die Butterkörperchen, welche sie zusammensetzen. Alle anderen vom Verf. bisher untersuchten Fette dagegen zeigen auf dunklem Grunde die Krystalle, aus welchen sie bestehen, von leuchtender Helle. Geprüft wurden bisher: Butterfett, Palmöl, Cocosöl, Olivenöl, Rindertalg, Hammeltalg, Schweinefett langsam erkaltet, Schweinefett unter Peitschen mit Wasser oder Milch schnell erkaltet, 6 verschiedene Sorten Kunstbutter. Bei Gemengen von Butter mit 5 Proc., ja 2 Proc. Kunstbutter schon gelingt es leicht, den Zusatz zu erkennen, ebenso bei Zusatz der gleichen Menge der anderen oben genannten Fettarten. Freilich hat die Methode eine wesentlich schwache Seite, die nämlich, dass durch sie nur die Abwesenheit fremder Fette in nicht ausgelassener Butter bewiesen werden kann. Allein gerade dadurch bildet sie eine willkommene Ergänzung der Hehner'schen Analyse, da die letztere nur im Stande ist, das Vorhandensein fremder Fette zu constatiren, die völlige Abwesenheit aber wol in keinem Falle feststellen kann. In der Mehrzahl der vorkommenden Untersuchungsfälle liegt ja die Butter

1) E. Mylius, Correspondenzbl. des Vereins analyt. Chemiker 1879; Industrie-Blätter 1879 Nr. 13 p. 114; Chem. Centralbl. 1879 p. 558.

ungeschmolzen vor, sie hat nur durch ranzigen Geruch und Geschmack Verdacht erweckt und wird nur ausnahmsweise mit Kunstbutter verfälscht gefunden. Für diese Fälle ist die Untersuchung im polarisirten Licht das beste Mittel, schnell zu einem Resultate zu gelangen. Ueber die Ausführung der Untersuchung ist kaum etwas zu sagen. Man wendet zweckmässig eine Vergrösserung von 200—300 an, drückt eine kleine Probe der zu untersuchenden Butter mittelst des Deckgläschens auf dem Objektträger breit, stellt bei hellem Gesichtsfelde ein, kreuzt dann die Prismen und beobachtet mit der Vorsicht, dass alles auffallende Licht von dem Objekt abgehalten wird, um zu verhindern, dass die Wasserblasen durch Reflex störend wirken. — B. E. Dietzell und M. G. Kressner[1]) lieferten Beiträge zur Untersuchung des Butterfettes. Die Verff. erhielten eine Butter zur Untersuchung, aus welcher beim Aufbewahren eine grössere Quantität eines flüssigen Fettes ausgelaufen war, weshalb man die Butter für verfälscht hielt. Die Untersuchung nach der Hehner'schen Methode ergab aber in dem Oele einen Gehalt von 85,05 und 85,23 Proc. unlöslicher Fettsäuren. Bei diesem niedrigen Gehalte konnte eine Verfälschung mit anderen Thierfetten nicht vorliegen. Um auch über die Möglichkeit einer Verfälschung mit Pflanzenfetten völlige Sicherheit zu erlangen, wurden nach derselben Methode Palmöl, Rüböl, Mohnöl und Sesamöl geprüft, wobei man erhielt: im Palmöle 95,6, im Rüböle 95,0, im Mohnöle 95,38 und im Sesamöle 95,60 Proc. unlöslicher Fettsäuren. — W. G. Crook[2]) lieferte ebenfalls Beiträge zur Unterscheidung der Butter von anderen Fetten. —

Ueber die Fabrikation der Kunstbutter hielt Dr. K. List[3]) einen Vortrag, dem wir Folgendes entnehmen. Die Kunstbutter[4]), welche in neuerer Zeit in immer grösseren Mengen fabrikmässig

1) B. E. Dietzell und M. G. Kressner, Zeitschrift für analyt. Chemie XVIII p. 83; Chem. Centralbl. 1879 p. 183.

2) W. G. Crook, The Analyst 1879 June Nr. 39 p. 111.

3) K. List, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 354 und 365 (im Auszuge Industrie-Blätter 1879 Nr. 46 p. 405).

4) Ueber Kunstbutter bemerkt das k. deutsche Reichsgesundheitsamt Folgendes: In den letzten 15 bis 20 Jahren ist zuerst in Frankreich, dann auch in vielen Orten Deutschlands mehr und mehr ein Präparat unter dem Namen Kunstbutter, Gebirgs-, Alpen-, Alpenkräuter-, Senn-, Ritterguts-, Schweizer, Bayrischer, Tyroler, Sparbutter etc. vorzugsweise in Fässern in den Handel gebracht worden. Anfangs wurden unter der Bezeichnung Kunstbutter sehr rohe Fettgemenge von zweifelhafter Qualität geliefert, deren Beschaffenheit keine erhebliche Verbreitung zuliess. Von ganz anderer Bedeutung ist, was gegenwärtig als Kunstbutter figurirt. Dieses Produkt ist hervorgegangen aus der richtigen Würdigung der grossen Rolle, welche die Fette in der Ernährung spielen, und dem Gedanken, dass es von Wichtigkeit sein müsse, dem weniger Bemittelten ein billigeres Fett von gleichem Geschmack und von gleichem Nahrungswerthe an Stelle der Butter zu liefern. Diese Aufgabe hat die moderne Kunstbutterfabrikation auf das Anerkennenswertheste gelöst. Man kann sagen, dass Kuhbutter keineswegs immer von ebenso sorgfältiger und reinlicher Behandlung auf dem Markt erscheint. Die wesentlichen Momente dieser eleganten

dargestellt wird, erfährt im grossen Publikum vielfach eine wenig vorurtheilsfreie Beurtheilung, indem ihre Fabrikation häufig in die Kategorie der Nahrungsmittelfälschung gebracht wird. Es ist aber das Ziel der Kunstbutterfabrikation, nicht blos ein *butterähnliches* Produkt zu liefern, welches die Rahmbutter bei gewissen Verwendungen ersetzen kann, sondern ein Produkt, welches mit der „Naturbutter" in Zusammensetzung und allen Eigenschaften völlig übereinstimmt. Der Weg zu diesem Ziele ist durch die Resultate der chemischen Untersuchung vorgezeichnet, welche nachgewiesen hat, dass die Butter ein Gemenge von verschiedenen Substanzen ist, die leicht aus anderen Quellen in grossen Mengen zu beziehen sind. Die eigentliche Fettmasse der Butter ist ein Gemisch verschiedener fester und flüssiger Fettarten (Glyceride), in welchen die bei gewöhnlicher Temperatur festen bedeutend überwiegen. Sie enthält etwa 42 Proc. Tristearin vom Schmelzpunkt 55° C. und 20 Proc. Palmitin von 46° Schmelzpunkt, 28 Proc. etwa bestehen aus dem bis — 10° flüssigen Olëin, der eigentlichen Grundmasse der fetten Oele. Die noch übrigen 10 Proc. sind Fette, welche Säuren enthalten, die mehr oder weniger leicht flüchtig und in Wasser löslich sind und sich durch intensiven unangenehmen Geruch auszeichnen: Buttersäure, Caprinsäure, Capron- und Caprylsäure, welche u. A. auch im Schweisse enthalten sind. Durch diese Zusammensetzung des Butterfettes sind die Eigenschaften der Butter bedingt. Ihre weiche Consistenz bei gewöhnlicher Temperatur ist die Folge davon, dass in ihr die festen Fette nur etwa $^2/_3$ der Fettmasse ausmachen; je nach der Fütterung und der Rasse der Kühe ist das relative Verhältniss zwischen den in der Milch enthaltenen festen und flüssigen Fetten verschieden und ebenso auch die Consistenz der Butter. Der schwache Geruch und Geschmack der frischen Butter stammt theils von Stoffen her, die in so geringen Mengen vorhanden sind, dass sie bei der chemischen Analyse nicht aufzufinden sind, theils von dem Gehalt an Fetten der flüchtigen Säuren, die namentlich in Gegenwart von Käsestoff leicht eine Zersetzung erleiden, bei welcher die Säuren frei werden, welche dann der „stark" oder „ranzig" gewordenen Butter ihren widerlichen Geruch ertheilen. Neben der eigentlichen Fettmasse enthält alle Butter, von ihrer Bereitung aus der Milch herrührend, noch mehr oder weniger Wasser und Käsestoff

---

Fabrikation sind: völlige Frische des Rohmaterials (Talg) und sorgsame Auswahl der entsprechenden Qualität; Vorbereitung im Sinne der Reinigung von Fleischtheilen durch Waschen und Auslassen, aber mit Berücksichtigung aller Umstände, welche ungünstig auf den Geschmack wirken; theilweise Erstarrung des geschmolzenen Fettes zur Abscheidung eines gewissen Betrages von Stearin und Palmitin; Behandlung des so auf den Schmelzpunkt der Butter gebrachten Fettes mit Milch, um ihm den Geschmack der Kuhbutter zu geben. Es ist kaum möglich, die Kunstbutter von der echten zu unterscheiden, und so lange sie unter der Bezeichnung Kunstbutter etc. auf den Markt kommt, kann sie als eine nützliche Vermehrung, nicht als Fälschung von Nahrungsmitteln betrachtet werden.

(Buttermilch), welche beim Buttern nicht vollständig abgeschieden wurde. In guter Butter finden sich oft noch 15 Proc. Wasser und 0,5 Proc. Käsestoff, häufig bedeutend mehr. Nach den Marktordnungen mancher Städte ist ein Gehalt von 80 Proc. Fett das zulässige Minimum. Der in Norddeutschland übliche Zusatz von Kochsalz beträgt 3 bis 4 Proc. Es besteht mithin die Butter aus Fettarten, die nicht allein in der Milch, bez. dem Rahme vorkommen, sondern alle verschiedenen thierischen Fette zusammensetzen, die man als Talg- oder Schmalzarten bezeichnet. Da sie in diesen in grossen Mengen für niedrigen Preis zu haben sind, so lag der Gedanke nahe, dieselben zu einem Produkt zu verarbeiten, welches in seiner Zusammensetzung und Eigenschaft mit der Butter übereinstimmt. Die einfachste Methode hierfür bestand darin, aus dem durch Erwärmen erweichten Talge das Uebermaass von festem Stearin durch Auspressen zu entfernen, wobei ein weicheres Gemisch von flüssigem Oleïn mit Palmitin und dem Reste des Stearins erhalten wurde. Ein solches Gemenge wurde früher Margarin genannt; hiervon ist der Name Oleomargarin[1]) abgeleitet, mit welchem die Kunstbutter häufig bezeichnet wird. Auf diese Weise wurde schon vor längerer Zeit die „Prima Wiener Sparbutter" in grosser Menge, u. A. seit 1873 von F. A. Sarg's Sohn & Co.[2]) in Liesing, fabricirt, die auch in Deutschland Verbreitung gefunden hat, aber, wenn auch sehr brauchbar in der Küche und der Kuchenbäckerei, doch weniger geeignet war, zum Brote gegessen zu werden, weil sie weder dieselbe Consistenz, noch den Geruch und Geschmack der Naturbutter besass. Dieser Mangel scheint nur dadurch beseitigt werden zu können, dass man das Fett, welches die Butter liefern soll, derselben Behandlung unterwirft, welches das in der Milch enthaltene Fett beim Buttern erleidet; man ging daher dazu über, bei der Fabrikation der Kunstbutter saure Milch zu verwenden, um ihr den Geruch und Geschmack zu ertheilen, während ihr die Farbe durch Orlean gegeben wurde, dessen Farbstoff sich von dem in der Rahmbutter enthaltenen nur sehr wenig unterscheidet. Die Fabrikation nach diesem Princip ist zuerst 1869 von Mège-Mouriès in Vincennes auf Anregung von Napoleon III. zur Ausführung gekommen und hat dann in dem belagerten Paris gute Dienste geleistet. In England ist sie 1869, in den Vereinigten Staaten 1873 patentirt worden. Die dort übliche Methode der Herstellung ist ausführlich von H. Mott[3]) beschrieben worden. Der mit kaltem Wasser gewaschene und in einer Hackmaschine zerkleinerte Talg wird in einem 1 Meter weiten Cylinder von verzinktem Eisenblech eingeschmolzen, der in einem hölzernen Kübel steht, in welchem Wasser durch Dampf erhitzt wird. Wenn die Fettmasse auf 47° erwärmt ist, wird der Dampf abgesperrt, weil dann die Temperatur des Fettes noch auf 60° steigt; aus der klaren, gelben

1) Jahresbericht 1877 p. 830.
2) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 1096.
3) Jahresbericht 1876 p. 830.

Flüssigkeit setzen sich nun in der Ruhe die Fetthäute auf den Boden ab; wenn dies vollständig geschehen ist, wird die flüssige Masse in grosse hölzerne, auf kleinen Rädern ruhende Kasten abgelassen und in diesen in einen 20° warmen Raum gefahren, um hier langsam abzukühlen. Nach 12 bis 24 Stunden hat sich genug Stearin körnig krystallinisch ausgeschieden; die Kasten werden in den Pressraum gebracht, wo bei einer Lufttemperatur von 30° die noch immer weichen Fettmassen in Presstüchern einem allmälig gesteigerten Drucke ausgesetzt werden, wie solches in den Stearinkerzenfabriken üblich ist. Das ölartig flüssige Fett fliesst hierbei in zinnerne Behälter; die Presskuchen haben noch etwa $^1/_6$ der Dicke der eingelegten Fettstücke und bestehen aus weissem Stearin, welches an die Kerzen- oder Seifenfabrikation abgegeben wird. Das ausgepresste Oel, welches aus einer warm gesättigten Auflösung von Stearin und Palmitin in Oleïn besteht (sogenanntes Oleomargarin) wird auf 20° abgekühlt und dann in Butterfässern mit saurer Milch und etwas Orleanfarbstoff verarbeitet (auf 50 Kilogrm. Oel kommen 8 bis 10 Kilogrm. saure Milch und 50 Grm. Orleanlösung mit etwas Natronbicarbonat). Nach 10 bis 15 Minuten ist ein gleichmässiges Gemisch entstanden, das man durch eine Oeffnung im Boden in ein Gefäss entleert, wo es mit zerstossenem Eis durchgerührt wird, um zu verhindern, dass das entstandene Fett körnig ausscheidet. Nach 2 bis 3 Stunden wird die Masse herausgenommen und auf Tischen mit schwach geneigter Platte zerbröckelt, damit das Eis herausschmilzt. Dann wird sie in Partien von etwa 15 Kilogrm. noch einmal im Butterfasse mit saurer Milch verarbeitet, von welcher nur so viel aufgenommen wird, als nöthig ist, um der Masse den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der Butter zu ertheilen. Endlich wird die fertige Butter gesalzen, indem 2—3 Proc. Kochsalz hineingeknetet werden. Es darf wol angenommen werden, dass die von J. Petersen beschriebene und analysirte amerikanische Butter, von welcher in Bremen sehr grosse Mengen eingeführt und zu 1,2—1,8 Mark pro 1 Kilogrm. verkauft werden, nach diesem Verfahren dargestellt worden ist. Die beste Sorte derselben hatte die Farbe von guter Grasbutter, sie schmeckte rein und musste nach dem Geschmack für Milchbutter gehalten werden. Die krümelige Beschaffenheit machte sie als Kunstbutter verdächtig, was die Hehner'sche Probe bestätigt, indem sie 93,49 Proc. unlösliche Fettsäuren enthält. In neuester Zeit hat sich Mège ein Verfahren patentiren lassen, durch welches ein mit der Rahmbutter noch vollkommener übereinstimmendes Fabrikat dadurch erhalten werden soll, dass man das feste Fett nicht nur den Einwirkungen unterwirft, welche beim Buttern stattfinden, sondern es gewissermaassen eine künstliche Verdauung und Milchbildung durchmachen lässt. Zu diesem Zwecke werden zu 200 Kilogrm. festem Fett der feingeschnittene Magen eines Schafes oder Schweines und so viel phosphorsaurer Kalk und Salzsäure gesetzt, „dass ein künstlicher Verdauungssaft gebildet wird", und durch Erwärmen auf 20—50° eine

künstliche Verdauung eingeleitet. Wenn diese eine Stunde lang gedauert hat, steigt eine gelbe Flüssigkeit von angenehmem butterartigen Geruch an die Oberfläche; diese wird abgezogen und bei 45° mit 1/4 Proc. Kochsalz versetzt, welches die Abscheidung einer geringen Menge eines als Ferment wirkenden Stoffes bewirkt. Nach dem Klären lässt man die Masse bei 25° krystallisiren, presst den flüssigen Theil heraus und mischt ihn im Butterfass mit 12—20 Proc. Rahm, welchem 1/1000 Bicarbonat und 1/100 Kuheuter zugesetzt ist. Nachdem eine halbe Stunde gebuttert ist, lässt man abkühlen und fest werden und quetscht endlich durch Walzen aus der Masse alle Milch heraus und formt sie zum Verkauf. Mit diesen Angaben stimmt die Beschreibung ziemlich genau überein, welche Th. v. Gohren und R. Godeffroy von dem gegenwärtig von Sarg in Liesing angewendeten Verfahren geliefert haben. Dort soll bei der letzten Operation durch einen Zusatz von „Butteräther, Cumarin u. dergl.“ der Butter das eigenthümliche Aroma ertheilt werden. In Deutschland existiren schon zahlreiche Kunstbutterfabriken. Rheinland-Westfalen wird besonders von der Frankfurter „Margaringesellschaft“, zwei Fabriken bei Köln und der von Müller & Co. in Oldenzaal an der niederländischen Staatsbahn nahe bei Salzbergen versorgt. Das Produkt der letztern zeichnet sich in jeder Weise vortheilhaft aus sowol durch Geschmack wie durch äussere Beschaffenheit. Nach mündlichen Nachrichten werden dort täglich 3000—4000 Liter Milch zur Butterfabrikation verbraucht, was nach den von Mott angegebenen Verhältnissen auf eine tägliche Produktion von 10,000—20,000 Kilogrm. Butter schliessen lässt. Besondere Beachtung verdient aber noch die Mittheilung, dass in Oldenzaal auch bedeutende Mengen des reinsten Olivenöls verbraucht werden; denn diese Angabe lässt auf eine wesentliche Verschiedenheit der Fabrikationsmethode schliessen. Vielleicht kommt dort ein dem sonst üblichen gewissermaassen entgegengesetztes Princip zur Ausführung; ebenso nämlich, wie der Talg in eine Masse von Butterconsistenz durch Entfernung des Ueberschusses von festem Stearin verwandelt wird, so kann dies auch durch Vermehrung des flüssigen Bestandtheils geschehen, und der Gedanke ist daher nahe gelegt, dass zu diesem Zwecke in Oldenzaal das Olivenöl verwendet wird. In Nachstehendem sind einige Analysen von Naturbutter und Kunstbutter zur Vergleichung gegeben:

Gehalt in 100 Theilen:

a) Naturbutter	Fett	Caseïn	Asche	Wasser	
Gute Marktbutter . .	86,06	0,42	0,12	13,77	nach J. Moser.
Schlechte Marktbutter	82,60	0,72	0,20	17,08	
Butter von Stockholm (gesalzen) . . .	83,6	0,8	2,7	12,5	„ Alex. Müller.
Butter aus Holstein .	87,0	0,5	1,9	10,1	
Frische Schweizer Heubutter . . .	70,19	2,59	0,25	26,19	„ J. Frey.
Kochbutter	86,06	0,40	0,14	13,77	„ Haluncke.

β) *Kunstbutter*	Fett	Caseïn	Asche	Wasser	
von Mège	86,24	1,20		12,56	nach Bondet.
Amerikanische . .	87,15	0,57	1,03	15,5	„ Brown.
do. von H. Mott	86,01	0,19	1,51	12,29	„ H. Mott.
do. (gesalzen) .	82,76	0,18	5,22	11,83	„ H. Mott.
do. aus Bremen .	89,67	0,26	2,58	7,49	„ P. Petersen.
von der Frankfurter Margarin-Gesellsch.	87,97	0,16	0,17	11,42	„ Haluncke.
von Oldenzaal . . .	87,88	4,88		7,24	„ K. List.

In der Kunstbutter von H. Mott stimmt auch das Verhältniss der festen und flüssigen Fette mit demjenigen in der Naturbutter gut überein; eine bedeutende Abweichung zeigt sich aber in dem Gehalt an Fetten der flüchtigen Fettsäuren, welche nach demselben in der Naturbutter 7,606 Proc., in der Kunstbutter aber nur 0,262 Proc. beträgt, ein Umstand, welcher deshalb von Wichtigkeit ist, weil er zeigt, wie auch in Beziehung auf Kunstbutter die Hehner'sche Methode der Butterprüfung, die bekanntlich auf Ermittelung des Gehaltes an flüchtigen Säuren beruht, von grösstem Werthe ist. Wenn nun auch die Butterfabrikation das Ziel, ein der Naturbutter in den Eigenschaften gleich kommendes Produkt zu liefern, wie der Verf. meint, erreicht hat, so zeigen die Ergebnisse der Analysen, dass sie dieselbe in Beziehung auf Reinheit bedeutend, um ein Geringes auch im Fettgehalt übertrifft, für viele Verwendungen, mithin ein absolut werthvolleres Material ist. — Cook und Hall[1]) beschreiben eine Methode, aus Rohtalg reines Fett für Butterbereitung etc. zu gewinnen. Sie bringen zu dem Zwecke den Talg in Kästen von dünnem Eisenblech, welche siebartig durchlöchert sind und auf Gestellen stehen, so dass das flüssige Fett durch Rinnen abfliessen kann. Die zum Schmelzen erforderliche Wärme, ca. 58° C., wird durch heisses Wasser oder Dampf, welcher in Röhren circulirt, geliefert. Ist der grösste Theil des Fettgehaltes abgeflossen, so werden die Rückstände, welche nur noch 6—7 Proc. Fett enthalten sollen (das ist wol ein Irrthum? d. Red.) warm ausgepresst und geben ein Fett geringerer Gattung. —

F. Duclaux[2]) besprach das Reifen der Käse. Die chemischen Umwandlungen, welche mit der Zeit in einem Käse vor sich gehen, hat Verf. an dem Cantalkäse studirt[3]) und ist hierbei zu folgenden Ergebnissen gekommen: Auf Kosten des Caseïns entstehen verschiedene Varietäten von in Wasser löslichem Albumin, unter denen die hauptsächlichsten ein dem Eieralbumin analoges und ein durch warmes Wasser und verdünnte Säuren nicht fällbares Eiweiss sind. Diese Albumine sind die ersten und wichtigsten Glieder einer Reihe

1) Cook und Hall, Chem. Zeit. 1879 Nr. 36 p. 515.
2) F. Duclaux, Annal. agronom. V p. 5; Chem. Centralbl. 1879 p. 732; Industrie-Blätter 1879 Nr. 27 p. 241.
3) Jahresbericht 1878 p. 1003.

von Spaltungsprodukten des Caseïns, deren letzte Glieder das Leucin und die Ammoniaksalze sind. Das Fett erleidet nur geringe Umwandlungen, welche dahin gehen, dass es mehr oder weniger verseift wird; es entsteht dabei etwas Glycerin, welches leicht in Gährung übergeht und die Schmeck- und Riechstoffe des Käses liefert. Die geringe Menge Milchzucker, welcher bei der Fabrikation in der Masse zurückbleibt, verschwindet schnell und an seiner Stelle findet man geringe Mengen von Milch- und Buttersäure. Ueber die Ursache dieser chemischen Umwandlungen haben die weiteren Untersuchungen des Verf.'s ergeben, dass sie von der Gegenwart mikroskopischer Organismen bedingt ist. In der That bleibt Caseïn, das man aus Milch gewinnt, die vor dem Eindringen mikroskopischer Keime aus der Luft geschützt war, auch bei Zutritt von Luft, wenn dieselbe nach dem Verfahren Pasteur's von Organismen gereinigt ist, sehr lange Zeit unverändert, während ohne diese Vorsicht zum Vergleiche hingestelltes Caseïn die oben beschriebenen Umwandlungen bereits nach kurzer Zeit aufwies. Die Anzahl der hierbei wirksamen Mikroorganismen ist eine grosse. Indem es dem Verf. gelang, die einzelnen Species zu isoliren und gesondert zu züchten, konnte er nachweisen, dass jeder Organismus eine besondere Reihe von chemischen Veränderungen hervorruft. Bisher hat er folgende 6 Arten verschiedener Wesen im Cantalkäse gefunden: eine Alkoholhefe, das Milchsäureferment, das Buttersäureferment, das Harnstoffferment, eine kettenförmige Vibrione und einen gegliederten Faden. Einige andere mikroskopisch nachgewiesene Organismen bedürfen noch der weiteren Untersuchung. Die Wirkung der Vibrionen besteht darin, dass sie in der Milch das Caseïn in ein selbst in der Wärme in Wasser lösliches Eiweiss verwandeln, wenn die Flüssigkeit schwach sauer ist, wenn jedoch die Flüssigkeit neutral ist, fällt das Eiweiss erst beim Kochen. Der gegliederte Faden erzeugt hingegen in der Milch eine andere Umwandlung des Caseïns, es entsteht ein weder in saurer, noch in neutraler Lösung durch Hitze fällbares Albumin und eine bitter schmeckende Substanz, welche alten Cantalkäse verdirbt. Zucker und Fett werden vom ersten Organismus gar nicht, vom zweiten nur sehr wenig verändert. —

Literatur.

1) Neue Wochenschrift für den Oel- und Fettwaarenhandel sowie für die verwandten Geschäftszweige. Redakteur: S. Landsberger. Debit im Buchhandel: A. Mentzel in Leipzig.

Der *dritte* Jahrgang der Wochenschrift für den Oel- und Fettwaarenhandel (vergl. Jahresbericht 1878 p. 1007) liegt nun vor. Gleich seinen Vorgängern enthält er eine grosse Anzahl von Originalartikeln, ferner von Bearbeitungen von Abhandlungen aus der Literatur des Auslandes und Mercantilberichte, so dass wir die Zeitschrift nicht nur Interessenten der Oel- und Fettwaarenindustrie, sondern auch weiteren technologischen Kreisen angelegentlich empfehlen. —

2) **Die Milchprüfungs-Methoden und die Controle der Milch in Städten und Sammel-Molkereien von Dr. P. Vieth, Assistent am Meierei-Institut Baden. Bremen 1879. M. Heinsius.**

Die vorliegende, durch 20 gute Holzschnitte illustrirte Schrift unterwirft sämmtliche bisher bekannt gewordenen Milchprüfungs-Methoden und die denselben dienenden Instrumente, auf Grund eigener sehr eingehender, durch die chemische Analyse controlirter, so wie auch von Anderen gemachter Versuche, einer kritischen Besprechung. Dieselbe ist um so beachtenswerther, als der Verf. durch seine Stellung und die seit einer Reihe von Jahren auf dem Gebiete des Molkereiwesens gemachten Erfahrungen, als ganz besonders dazu berufen erscheint. In der That macht auch die vorliegende Schrift den gewinnenden Eindruck einer gründlichen und fleissigen Arbeit, die ihre Aufgabe rein sachlich behandelt, dass nichts zu wünschen übrig bleibt und man am Schlusse des ersten Abschnitts, an der Hand der eingehenden Beweismittel in die Lage gesetzt ist, ein selbstständiges Urtheil über den Werth der verschiedenen Milchprüfungs-Methoden zu fällen. Der zweite, „von der Controle der Milch in Städten und Sammelmolkereien“ handelnde Abschnitt enthält so schätzenswerthe Rathschläge, wie sie nur ein in Theorie und Praxis gleich erfahrener Fachmann bieten kann. —

3) Die Kuhmilch, ihre Erzeugung und Verwerthung. Ein praktisches Handbuch in Vorträgen, gehalten in dem Hörsaal der königl. landwirthschaftlichen Akademie Poppelsdorf von Prof. DD. M. Freytag, Werner, DD. Eisbaum, Mor. Fleischer und Havenstein. Zweite, sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Bonn 1879. Strauss.

Fleisch und Präserviren desselben.

Ueber die Veränderung des Fleisches beim Einpöckeln bringt E. Voit[1]) Mittheilungen. Nach den bis jetzt vorliegenden Analysen ist der Nährwerth des eingesalzenen Fleisches ein wesentlich geringerer wie der des frischen Fleisches. Verf. hat nun Fleisch mit 6 Proc. Kochsalz 14 Tage lang sich selbst überlassen. Die von 926 Grm. Fleisch abgegossene Brühe gab 22,48 Grm. Trockensubstanz folgender Zusammensetzung:

	In 22,48 Grm. Trockensubstanz der Brühe Grm.		In 100 Grm. Trockensubstanz der Brühe Grm.
Organische Stoffe	4,47		19,88, darin
Eiweiss		2,18	9,68
Extraktivstoffe		2,29	10,19
Asche	18,01		80,12, darin
Kochsalz		16,08	71,50
Phosphorsäure		0,35	1,56

Das Fleisch roch vollkommen frisch und hatte nur eine etwas dunklere Farbe als das frische Fleisch. Es wog nach dem Einsalzen

1) E. Voit, Zeitschrift f. Biologie 1879 p. 493.

nur noch 892,3 Grm., hatte daher 33,7 Grm. abgenommen und enthielt frisch 4,56 Proc. Kochsalz. Nach der vorgenommenen Analyse erleiden 1000 Grm. frisches Fleisch beim Einsalzen folgende Veränderungen:

		Grm.		
Sie nehmen auf:	Kochsalz	43,0		—
Es werden entzogen:	Wasser . . .	79,7	= 10,4 Proc.	des Wassers
	Organ. Stoffe .	4,8	= 2,1 „	der organ. Stoffe
	Eiweiss . . .	2,4	= 1,1 „	des Eiweisses
	Extraktivstoffe .	2,5	= 13,5 „	der Extraktivstoffe
	Phosphorsäure .	0,4	= 8,5 „	der Phosphorsäure.

Danach ist allerdings der Verlust an Nahrungsstoffen beim Einpöckeln nicht so bedeutend, als man vielfach angenommen hat. — A. Hugentobler[1]) (in London) liess sich die Präservirung von Fleisch patentiren, oder vielmehr eine Verbesserung eines früheren Patentes[2]), welche darin besteht, dass das Fleisch in den Fässern mit einer stets gesättigten Lösung von Natriumacetat in Berührung bleibt, indem der anfangs angewendeten gesättigten Lösung noch eine weitere Menge des Salzes in Pulverform hinzugesetzt wird[3]). — A. Hartdegen[4]) bespricht die Entstehung der rothen Farbe beim Einsalzen und Räuchern des Fleisches. Einen Artikel gleicher Tendenz bringt die Deutsche Fleischer-Zeitung[5]), dessen Spitze gegen Dr. Brakebusch gerichtet ist, welcher eine Abhandlung über das Schnellpöckeln (unter Mitanwendung von Sulfiten, Salicylsäure und Borsäure) veröffentlicht hat. — Eckart[6]) (in München) liess sich sein (höchst bewährtes) Verfahren[7]) Fleisch mittelst Luftdrucks mit Salzwasser zu imprägniren patentiren (D. R. P. Nr. 5722). In einen kupfernen oder eisernen, cylindrischen Kessel werden die Fleischstücke mit Salzwasser von etwa 12° B. während 24—72 Stunden einem Drucke von mindestens 12 Atmosphären ausgesetzt, und sind dann zum Räuchern oder Verpacken fertig. — Tellier[8]) (in Paris) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 5312) auf ein Verfahren zum Conserviren vegetabilischer und animalischer Substanzen. Das Verfahren besteht in der langsamen und leichten Austrocknung der Stoffe in der Luft, und zwar von Fleisch bei einer Temperatur von 0° oder etwas darüber, ohne dass Gefrieren eintritt, und von Stoffen, wie Butter, Fett etc., bei einer Temperatur von unter 0°. Fleisch und ähnliche Stoffe trocknet

1) A. Hugentobler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1367; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 238.

2) Jahresbericht 1873 p. 673.

3) Die Anwendung des Natriumacetates zum Präserviren von Fleisch rührt von Sacc her. Vergl. Jahresbericht 1872 p. 611.

4) A. Hartdegen, Dingl. Journ. 231 p. 479.

5) Deutsche Fleischer-Zeitung 1879 Nr. 59.

6) Eckart, Chem. Zeit. 1879 Nr. 21 p. 272.

7) Jahresbericht 1878 p. 986 und 987.

8) Tellier, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1029.

man in dem Maasse, dass das Gewicht derselben täglich um $^1/_4$—$^1/_3$ Proc. abnimmt. Will man das Fleisch lange conserviren, so muss dasselbe 15—20 Proc. an Gewicht verlieren. In diesem Zustand absorbirt es keine Feuchtigkeit mehr aus der Luft, trocknet im Gegentheil noch weiter aus und widersteht dem Einfluss der Hitze sowol, wie dem der Insekten. Die Kälte kann man auf beliebige Weise erzeugen, z. B. mittelst Methyläther oder Ammoniak. —

Perrot[1]) (in Paris) nahm ein Patent (E. P. Nr. 2897) auf die Conservirung von Zucker, Fleisch etc. Bei Zucker und Syrupen setzt der Patentträger zu etwa 300 Kilogrm. der zu conservirenden Masse etwa 40 Grm. gereinigten Weinstein, 30 Grm. Citronensäure, 20 Grm. Alaun, 10 Grm. Tannin und 15 Grm. Salicylsäure. Zur Conservirung von Wein verwendet er auf 500 Liter Wein etwa 15 Grm. Weinstein, 10 Grm. Weinsäure, 5 Grm. Tannin und 25 Grm. Salicylsäure. Zur Conservirung von Nahrungsstoffen, wie Fleisch, Gemüse, Milch etc. gebraucht er auf 500 Kilogrm. etwa 30 Grm. gewöhnliches Salz, 17 Grm. Salpeter, 15 Grm. gepulverten Zucker und 25 Grm. Salicylsäure. Bei trockenen Gemüsen, Cerealien, Hülsenfrüchten etc. wird auf 500 Kilogrm. etwa 50 Grm. Holzasche, 25 Grm. Schwefel, 10 Grm. Tannin, 10 Grm. Weinsäure und 25 Grm. Salicylsäure verwandt. (Die Patentbeschreibung ist ausserordentlich verworren. d. Red.) —

Im vorigen Jahresbericht[2]) wurde über ein als vorzügliches Mittel gegen Fäulniss empfohlenes Conservesalz, welches H. Jannasch in Bernburg sich für Deutschland patentiren liess und welches aus borsaurem Kali-Natron, salpetersaurem Kali und Chlornatrium besteht, referirt. In neuester Zeit theilte nun Jannasch[3]) einige weitere Erfahrungen über die Verwendbarkeit dieses Conservesalzes mit. Es giebt danach z. B. der Zusatz von 10 Grm. des Salzes zu 1 Kilogrm. Stärke, welche man der Hefe zusetzt, der letztern eine längere Haltbarkeit. Beim Versandt hat es sich bewährt, wenn man die Stücke, welche gewöhnlich in der Form eines Mauersteines versendet werden, an den Seitenwänden mit Conservesalz bestreut und die zur Umhüllung dienende Leinwand mit einer Lösung von 25 Grm. Conservesalz in 1 Liter Wasser stark tränkt. Eier werden in die zur Aufbewahrung bestimmten Gefässe gepackt und dann mit einer Lösung von 25 Grm. Conservesalz in 1 Liter Wasser übergossen, so dass die Lösung die Eier bedeckt. Die so aufbewahrten Eier halten sich erfahrungsmässig länger als ein Jahr ganz vorzüglich; bei Versandt der Eier hat sich das Einpacken in Weizenkleie, welcher auf 6 Thle. 1 Thl. Conservesalz zugemischt ist, sehr gut bewährt. — Das Einlegen von Gurken ist mit bestem Erfolg in folgender Weise ausgeführt worden. Zuerst wurden dieselben

1) Perrot, Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 294.
2) Jahresbericht 1878 p. 419.
3) H. Jannasch, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 387.

mehrere Stunden lang in Wasser eingeweicht, welchem pro Liter 10 Grm. Conservesalz zugesetzt war; aus diesem herausgenommen, wurden sie mit einer Bürste gereinigt, dann wie gewöhnlich in eine Tonne eingelegt, die vorher mit einer Lösung von 20 Grm. Conservesalz auf 1 Liter Wasser mehrere Tage eingewässert war; auf 1 Kilogrm. des zu verwendenden Kochsalzes setzt man 25 Grm. Conservesalz zu. Die z. B. im Jahre 1877 so eingelegten Gurken haben sich ausserordentlich gut gehalten. — Poussier will (wie schon im vorigen Jahresbericht [1]) kurz erwähnt) Aluminiumborat [2]) an Stelle der Salicylsäure verwenden und empfiehlt das Präparat als billig und wirksam zur Conservirung animalischer Substanzen. Es sollen dieselben zu dem Zweck in eine 10—15procentige Aluminiumboratlösung eingetaucht, dann, mit der betreffenden Substanz überstreut, unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln gegen die Einwirkung der Luft verpackt werden. Zur Conservirung frischen Fleisches überzieht man dasselbe mit Hülfe einer Bürste mit einer syrupdicken Lösung des Aluminiumborates und setzt es, vor Insekten geschützt, bewegter Luft aus. Häute, während des Gerbprocesses mit dieser Substanz behandelt, sollen dadurch, unabhängig von ihrer sonstigen Beschaffenheit, eine ungewöhnliche Weichheit annehmen. —

L. Medicus und E. Schwab [3]) empfehlen nachstehende quantitative Bestimmung des Stärkemehls in Würsten. Die Wurstmasse wird mit Diastase (Malzaufguss) mehrere Stunden auf 40 bis 50° erwärmt, filtrirt, im Filtrate durch Kochen mit HCl die Maltose und die Dextrine in Traubenzucker umgewandelt und nun mit Fehling'scher Lösung titrirt. — Frickhinger [4]) verfährt folgendermaassen: Eine bestimmte Menge der in dünne Scheiben geschnittenen Wurstprobe wird in mit ca. 5 Proc. Schwefelsäure angesäuertem Wasser so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis in einer filtrirten Probe der Digestionsflüssigkeit Alkohol keinen Niederschlag mehr erzeugt. Die Flüssigkeit, in welcher nun die der Stärke entsprechende Zuckermenge vorhanden ist, wird abfiltrirt, nachgewaschen, mit Natronlauge übersättigt und dann mit Kupferlösung titrirt. —

Anhang. Auf das Verfahren zur Conservirung von Leichen, Cadavern etc. resp. auf das ihm darauf ertheilte Patent hat der Präparator J. Wickersheimer [5]) bei der anatomisch-zooto-

---

1) Jahresbericht 1878 p. 985.

2) Poussier, Bullet. de la soc. chim. 1878 XXX Nr. 8/9 p. 428; Industrie-Blätter 1879 Nr. 24 p. 211.

3) L. Medicus und E. Schwab, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1285; Chem. Zeit. 1879 Nr. 31 p. 428; Chem. Centralbl. 1879 p. 554; Dingl. Journ. 233 p. 430; Industrie-Blätter 1879 Nr. 37 p. 338; Archiv der Pharm. 1879 XII Nr. 5 p. 455.

4) Frickhinger, Archiv der Pharm. 1879 XII p. 234; Chem. Zeit. 1879 Nr. 41 p. 600; Chem. Centralbl. 1879 p. 697.

5) J. Wickersheimer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2111; Chem. Industrie 1879 Nr. 11 p. 109; Dingl. Journ. 234 p. 432; Archiv der Pharm. 1879 XII Nr. 5 p. 474; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 483.

mischen Sammlung der Universität in Berlin auf Veranlassung des Ministers der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten Verzicht geleistet, und wird vom genannten Ministerium das Verfahren mit dem Bemerken zur Kenntniss gebracht, dass es Jedem innerhalb des deutschen Reiches unbenommen ist, dasselbe anzuwenden. Die Conservirungsflüssigkeit wird folgendermaassen bereitet: In 3000 Grm. kochendem Wasser werden 100 Grm. Alaun, 25 Grm. Kochsalz, 12 Grm. Salpeter, 60 Grm. Potasche und 10 Grm. arsenige Säure aufgelöst. Die Lösung lässt man abkühlen und filtriren. Zu 10 Liter der neutralen farb- und geruchlosen Flüssigkeit werden 4 Liter Glycerin und 11 Liter Methylalkohol zugesetzt. Mit dieser Flüssigkeit werden die zu conservirenden Objekte in der Regel 6—12 Tage imprägnirt und alsdann an der Luft getrocknet. Die Leichen von Menschen und Thieren behalten durch diese Behandlung vollkommen ihre Form, Farbe und Biegsamkeit. Fäulniss und übler Geruch fallen ganz fort und das Muskelfleisch zeigt beim Einschneiden ein Verhalten wie bei frischen Leichen. —

Thee und Kaffee.

C. Husson[1]) führte eine Untersuchung aus über den Kaffee und Thee (und über die Cichorie). Zur Unterscheidung von Kaffee und Cichorie ist bekanntlich früher die Fehling'sche Lösung empfohlen, was jedenfalls richtig ist; denn die Cichorie des Handels enthält beinahe den dritten Theil ihres Gewichtes Glycose, der Kaffee dagegen nur 15 Proc. Als Ersatzmittel für die Cichorie nimmt man die geröstete Wurzel des Löwenzahnes *(Taraxacum)*, welche ebenfalls reich an Glycose ist. Um der gebrannten Cichorie, deren Aussehen matt ist, einen kaffeeähnlichen Glanz zu verleihen, versetzt man sie mit etwa 2—4 Proc. Butter oder anderem (meist ranzigen) Fette. Dies wird folgendermaassen nachgewiesen. Man kocht 10 Grm. Cichorie mit 50 Grm. Glycerin und 20 Tropfen Salzsäure einige Minuten lang und filtrirt in einen kleinen Kolben. Dann setzt man das gleiche Volum Aether hinzu, schüttelt tüchtig und setzt das Gefäss in ein grösseres Gefäss mit siedendem Wasser. Die entweichenden Aetherdämpfe entzündet man ohne Gefahr. Das Fett löst sich hierbei im Aether auf der Oberfläche des Glycerins und bleibt nach dem völligen Verdampfen desselben dort zurück. Man kühlt bis wenigstens + 6 oder 8° ab. Dann fährt man auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit einem Stäbchen oder einem Papierfidibus herum und bringt den anhängenden Tropfen auf ein Glas zur mikroskopischen Beobachtung. Hier zeigen sich theilweise geronnene ölige Tröpfchen, in denen charakteristische Krystalle ausgeschieden sind. In einer Probe beobachtete der Verf. gut ausgebildete Krystalle von Stearin. Mehrere Tage später fand man die ganze Fettmasse im

1) C. Husson, Annal. de chim. et de phys. (5) 1879 XVI p. 419; Chem. Centralbl. 1879 p. 494.

Kolben auf der Oberfläche geronnen, und die mikroskopische Prüfung zeigte Stearinsäurekrystalle. Mittelst dieser Probe konnte der Verf. Cichorie in einem Kaffee nachweisen, welcher davon nur $^1/_4$ enthielt. Bei einer anderen Probe wurden Palmitinkrystalle gefunden, zuerst in Form zarter Filamente, dann einige Stunden später mehr baumartig verästelt. Man sah auch einige geronnene Fetttröpfchen mit beginnender Verästelung darin. Vergleichsweise wurde Kaffee ebenso behandelt, doch hier zeigte sich ein ganz anderes mikroskopisches Bild, darin eine Menge sich kreuzender oder verworrener Nadeln; einige davon waren breiter, abgebrochen und an den Enden gezähnt; endlich sah man auch einige dendritische Formen. Wenn die Krystallisation des Kaffees nicht gleich erscheint, so setzt man die Flasche einige Stunden in die Sonne. Ferner kann man aus dem Verhalten von Kaffee und Cichorie gegen Kalilauge einige Anhaltspunkte für die Beurtheilung gewinnen. Man bringt 2 Grm. Substanz mit 6 Grm. Wasser in ein Probirglas, setzt etwas Kalilösung hinzu und kocht: weder Kaffee noch Cichorie entwickeln hierbei ein Lackmus bläuendes Gas, welches nur von zersetzten Ammoniaksalzen herrühren könnte. Wiederholt man den Versuch aber ohne Wasser, so giebt Cichorie anfangs nur ein caramelartig riechendes, nicht bläuendes Gas, und erst wenn die Verkohlung beginnt, treten weisse, stark akroleïnartig riechende, Lackmus grünende Dämpfe auf. Kaffee, ebenso behandelt, giebt keinen caramelartigen Geruch, aber sofort Lackmus bläuende Dämpfe. Dass diese von der Zersetzung des Caffeïns herrühren, wurde durch einen direkten Versuch und auch durch eine Probe mit Thee bewiesen. Endlich prüft man auch noch die Extraktionsrückstände. Von der Cichorie erscheinen dieselben fast schwarz und lassen sich leicht mit dem Finger zu feinem Pulver zerreiben. Der Kaffeerückstand ist rothbraun und lässt sich zusammendrücken, aber nicht zerreiben. Eine Mischung beider kann schon auf diese Weise erkannt werden. Im mikroskopischen Bilde des Kaffeesatzes zeigen sich lange, flache, zugespitzte, punktirte Zellen entweder vereinigt, oder isolirt; neben diesen finden sich auch breitere, aber gleichfalls punktirte Trümmer. Endlich giebt der Verf. zur Vergleichung noch eine mikroskopische Abbildung des Theerückstandes. (Bezüglich der Abbildungen siehe die Abhandlung.) Hier sieht man wurzelförmige Zellen neben röhrenförmigen, Chlorophylltröpfchen, auch Spuren von blauem Farbstoffe (Indig, Berliner Blau) selbst in den besten Sorten des Handels. Der in Glycerin vertheilte Theerückstand zeigt noch zahlreiche gewundene und faserige Zellen, sowie verästelte Fasern, welche das Skelett des Blattes darstellen. —

J. M. Eder [1]) untersuchte den Thee und die Prüfung desselben [2]). Auf Grund seiner Arbeiten glaubt er die zur Theeverfälschung ver-

---

1) J. M. Eder, Dingl. Journ. 231 p. 445, 526; Chem. Zeit. 1879 Nr. 16 p. 196; 18 p. 224; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1352.
2) Jahresbericht 1878 p. 1010.

wendeten Materialien in folgende vier Gruppen bringen zu sollen, nämlich 1) In Mineralsubstanzen zur Gewichtsvermehrung (diese Art der Verfälschung kommt nur bei sehr billigen Sorten Theebruch, Ziegelthee. sogenanntem Lügenthee vor). 2) Mineralfarbstoffe, wie Kupfersalze zum Grünfärben etc., Verf. hat niemals ein Kupfersalz, dagegen einmal Berliner Blau gefunden. Diese beiden Arten der Verfälschung lassen sich leicht erkennen. 3) Organische Substanzen zur Gewichtsvermehrung, hauptsächlich fremde Pflanzenblätter und besonders schon gebrauchte Theeblätter. 4) Zusatz von organischen Farbstoffen und adstringirenden Stoffen (gerbstoffhaltige Substanzen), die die Abwesenheit der Extraktivstoffe in den schon einmal gebrauchten Blättern verdecken sollen. Das einfachste Mittel, fremde Pflanzenblätter zu erkennen, besteht darin, dass man eine kleine Menge des fraglichen Thees in heissem Wasser aufweicht; rollt man dann die Blätter auf, so bemerkt selbst der Ungeübte leicht die fremden Blätter, während der Botaniker bald ihre Herkunft erkennt. Gegen 200 solcher Surrogate werden zur Theeverfälschung gebraucht, die häufigste Verfälschung ist die mit schon einmal gebrauchten Theeblättern, und glaubt Verf., dass wohl die Hälfte alles verkauften Thees auf diese Art und Weise verfälscht ist; selbst ein hoher Preis schützt vor dieser Verfälschung nicht. Um nun mit Sicherheit eine solche Täuschung erkennen zu können, hat Verf. die Eigenschaften und Zusammensetzung des ächten Thees studirt. Die Methode, vermittelst des Gehaltes an Theïn die Aechtheit eines Thees zu beurtheilen, fand Verf. falsch, da der Gehalt an Theïn bei den ächten Sorten selbst sehr schwankend ist. Verf. pflegt in einem zu untersuchenden Thee Folgendes zu bestimmen: 1) den Gehalt an Extraktivstoffen, die durch heisses Wasser ausziehbar sind; 2) den Gehalt an Gerbstoff im Dekokt; 3) den Aschengehalt des Thees; 4) die Menge des in Wasser löslichen Theils der Asche. Je zwei dieser Proben können, wie man sieht, mit einer Portion Thee vorgenommen werden, und genügt meistens schon eine derselben, um die Qualität des fraglichen Thees beurtheilen zu können. Weil der Normalgehalt an obigen Substanzen bei ächten Thees noch nicht festgestellt war, so untersuchte Verf. wirklich ächten Thee, und zwar in 34 verschiedenen Sorten zuerst die Originalblätter und dann dieselben Sorten, nachdem sie einmal extrahirt waren. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in einer Tabelle festgestellt, aus der nur einige Beispiele angeführt seien.

(a) *Originalblätter:*

	Gerbstoff	In Wasser lösl. Extraktivstoffe	Asche	In Wasser lösl. Theile d. Asche
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Schwarzer Congo Nr. 1	11,20	40,3	5,43	2,83
Souchong Nr. 1 . . .	8,76	34,4	5,27	2,90
Java Peko Nr. 1 . . .	14,11	40,7	5,53	2,45
Grüner Haysan Nr. 1 .	12,44	43,2	4,89	2,77

(b) *Einmal extrahirte Blätter:*

	Gerbstoff	In Wasser lösl. Extraktivstoffe	Asche	In Wasser lösl. Theile d. Asche
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Schwarzer Congo Nr. 1	4,14	10,2	3,92	0,94
Souchong Nr. 1 . . .	2,51	12,4	0	0
Java Peko Nr. 1 . . .	6,47	14,1	3,92	0,58
Grüner Haysan Nr. 1 .	5,36	13,2	3,41	0,74

Aus den 34 Analysen hat Verf. nun für die einzelnen Sorten Durchschnittswerthe berechnet, und bilden diese Werthe ein gutes Kriterium für die Abwesenheit schon einmal extrahirter Blätter bei den verschiedenen Theesorten. Was den Gerbstoffgehalt anbetrifft, so findet Verf., dass derselbe in den meisten Handbüchern zu hoch angegeben wird. Den mittleren Gehalt an Extraktivstoffen giebt Verf. früheren Angaben Anderer entgegen, zu durchschnittlich 40 Proc. an. Häufig wird der ausgezogene Thee von Händlern mit färbenden Substanzen versetzt, damit der Käufer nicht beim ersten Versuch auf den geringen Gehalt des Produkts aufmerksam werde. Sehr häufig wird hierzu Catechu und Blauholz benutzt. Verf. empfiehlt folgende Methode zur Erkennung der Anwesenheit von Catechu. Eine Probe von 1 Grm. wird mit Wasser (100 Cubikcentim.) ausgekocht, das Dekokt mit überschüssigem Bleiacetat gekocht und das Filtrat (welches klar und wasserhell sein muss) mit etwas Silbernitratlösung versetzt. Catechuhaltiger Thee fällt die Silberlösung in bedeutendem Maasse; es entsteht ein starker, flockiger, gelb-brauner Niederschlag. Reiner Thee giebt bei dieser Probe mit Silberlösung nur eine geringe grau-schwarze Trübung von ausgeschiedenem metallischen Silber. Der Farbstoff des Campecheholzes lässt sich im Dekokt leicht erkennen durch Einweichen in kaltes Wasser, welches dadurch schwärzlich und auf Zusatz von etwas Schwefelsäure hellgrün wird. Sehr empfindlich ist die Probe mit gelbem Kaliumchromat, welches das Dekokt bei Anwesenheit von Blauholz schwärzlichblau färbt. Eisensalze, welche als Färbemittel zugesetzt sein könnten, werden bei der Aschebestimmung leicht erkannt. Die reine Theeasche enthält nur 0,03—0,12 Proc. Eisenoxyd. Ausser den erwähnten Bestandtheilen untersuchte Verf. den Thee auch auf andere Körper und stellte, mit Hinzuziehung der Befunde anderer Chemiker, folgende Tabelle über die mittlere Zusammensetzung des Thees auf, welche hinlänglich auf die verschiedenen Theesorten passt und deshalb ein richtiges Bild geben kann.

α) In Wasser lösliche: 40 Proc.

Hygroskopisches Wasser	10 Proc.		K_2O	0,938
Gerbstoff	10	„	Na_2O	0,014
Gallussäure, Oxalsäure und etwas Quercetin	0,2	„	CaO	0,036
Boheasäure	0,1	„	MgO	0,051
Theïn	2,0	„	Fe_2O_3	0,024
Theeöl	0,6	„	Mn_3O_4	Spur
Eiweisskörper (wahrscheinlich Legumin) .	12,0	„	P_2O_5	0,133
Gummiartige Subst. nebst Dextrin und Zucker	3—4	„	SO_3	Spur
			SiO_2	0,021
			CO_2	0,430
			Cl_2	Spur

β) In Wasser unlösliche: 60 Proc.

Eiweisskörper	12,7 Proc.		CaO	0,585
Aetherische Extraktivstoffe: Chlorophyll	1,8—2,2	„	MgO	0,592
Wachs	0,2	„	Fe_2O_3	0,045
Harz	3,0	„	Mn_3O_4	0,019
Farbstoffe etc.	1,8	„	P_2O_5	1,031
Extraktivstoffe, grösstentheils in Salzsäure löslich	16,0	„	SO_3	0,046
Cellulose	20,1	„	SiO_2	0,680
K_2O	0,29	„	CO_2	0,744
Na_2O	0,052	„	Cl_2	Spur

Tabak.

C. B. Th. Wilkens[1]) (in Bremen) liess sich ein Verfahren zur Herstellung von nicotinfreiem Tabak (D. R. P. Nr. 4293) patentiren, welches darauf zurückkommt, dass man die Tabakblätter mittelst Benzin oder Petroleumäther vom Nicotin befreit. (Wäre es nicht rationeller, man liesse bei der Herstellung *nicotinfreier* Cigarren den Tabak weg? d. Red.)

Statistik der Tabakproduktion. In dem am 1. Juli beginnenden Jahre 1878/79 waren im deutschen Zollgebiet mit Tabak bepflanzt 18,006 Hektaren; geerntet wurden 597,776 Ctr. lufttrockene Blätter. Hiervon kommen auf die Pfalz 233,218 Ctr., auf Elsass-Lothringen 87,665, auf den badischen Oberrhein 67,720 Ctr., auf die Uckermark 81,879, auf die Gegend von Nürnberg 19,702, auf alle anderen Gegenden 107.592 Ctr. Eingeführt wurden unbearbeitete Tabaksblätter 1,678,855, Tabaksstengel 231,744, Rauchtabak in Rollen 4827, Karotten etc. 8321, Kautabak 801, Cigarren 14,870, Schnupftabak 513, andere 591 Ctr. Ausgeführt wurden: 73,785 resp. 103, 32,175, 2313, 324, 16,323, 4779, 1695 Ctr. Die Einfuhren von Rohtabak haben sich 1878/79 noch mehr erhöht, umgekehrt ist die Ausfuhr zurückgeblieben. Der Gesammtwerth der Ein- und Ausfuhr betrug 1878/79 rund 141,700,000 Mark. Eine ungefähre Berechnung des Geldwerthes des Tabakverbrauchs im deutschen Zollgebiet ergiebt 1878/79 für Rauchtabak 93,650,000 Mark, für Schnupftabak 20,570,000 Mark, Kautabak 1,100,000 Mark, Cigarren 237,680,000 Mark, in Summa 353,000,000 Mark. Im Jahre 1877 wurden im deutschen Zollgebiete über 2 Milliarden Cigarren zum durchschnittlichen Verkaufspreis von 25,3 Mark und gegen 3 Milliarden Cigarren zum Durchschnittspreise von 42,5 Mark pro Mille angefertigt und verkauft. Ausserdem sind 159,000 Mille Cigarren zum Durchschnittspreise von 30 Mark pro Mille im Zollgebiet hergestellt und exportirt worden. Importirt sind in das Zollgebiet worden gegen 100,000 Mille Cigarren zum Durchschnittspreise von 80 Mark pro Mille. Cigaretten wurden in demselben Jahre an deutsche Consumenten verkauft für 2 Millionen Mark. Rauchtabak für 45½ Mill. Mark, Schnupftabak für 11½ Mill. Mark und Kautabak für 7⅕ Mill. Mark. Im Ganzen sind consumirt worden 1,641,378 Ctr. Tabak für 300 Mill. Mark, so dass auf den Kopf der Bevölkerung im deutschen Zollgebiet 3,88 Pfd. zum Werthe von 7,07 Mark entfallen. Cigarren zum Fabrikpreise von 20 Mark pro Mille sind stückweise durchschnittlich zum Preise von 2,8 Pf. (Gewinn 40 Proc.) verkauft worden,

---

1) C. B. Th. Wilkens, Dingl. Journ. 232 p. 486.

von	30	Mark	pro	Mille	zu	4,1	Pf.	(Gewinn	36,6	Proc.)
„	37½	„	„	„	„	5,1	„	(„	33,3	„)
„	45	„	„	„	„	6,1	„	(„	35,5	„)
„	60	„	„	„	„	6,4	„	(„	33,3	„)
„	60	„	„	„	„	8	„	(„	33,3	„)
„	75	„	„	„	„	10,1	„	(„	43,7	„)
„	90	„	„	„	„	12,1	„	(„	34,4	„)
„	100	„	„	„	„	14,4	„	(„	44	„)
„	120	„	„	„	„	17,2	„	(„	43,3	„)

Technologie des Wassers.

α) Anwendung und Reinigung des Wassers.

Louis Janke[1]) (Medicinal-Chemiker in Bremen) theilt die Resultate der Analysen von 94 Bremer Brunnenwässern mit. — F. Tiemann und C. Preusse[2]) veröffentlichten eine eingehende Untersuchung über die organischen Substanzen im Wasser und deren Bestimmung. — S. Kern[3]) stellte Versuche an über die Einwirkung des Seewassers auf Eisen- und Stahlplatten. — E. Reichardt[4]) stellte Versuche an über den Einfluss des Wassers auf Bleiröhren, wobei ihm ein über 300 Jahre altes Stück Bleirohr aus Andernach a/Rh. zur Verfügung stand. Es ergiebt sich aus der Untersuchung, dass Bleiröhren unter allen Umständen zu verwerfen sind als Material bei Pumpbrunnen oder Wasserleitungen, die nicht ununterbrochen mit Wasser erfüllt sind. —

Ueber einige Mittel, die neuerdings zur Verhütung von Kesselsteinbildungen vorgeschlagen worden sind, werden von F. Fischer[5]) Mittheilungen gemacht. Danach empfiehlt z. B. F. Janssens in Herten zur Verhütung fester Krusten eine „alkalisirte Cellulose“, von welcher wöchentlich 250 bis 500 Cubikcentim. für 1 Pferdestärke oder 1,5 Quadratm. Heizfläche in den Dampfkessel gebracht, denselben gänzlich frei von Kesselstein und Rost halten soll. 180 Liter dieses neuen Universalmittels sollen nur 40 Mark kosten. Dasselbe ist, so weit eine kleine Probe erkennen liess, im Wesentlichen eine Lösung von Soda und Natron, anscheinend durch Erhitzen von Natron mit etwas Cellulose erhalten. Asselin in Paris macht den Vorschlag, das Kesselspeisewasser mit Oxalsäure auszufällen, den

1) Beilage zu den Veröffentlichungen des Kaiserl. Deutschen Gesundheitsamtes 1879 Nr. 22.

2) F. Tiemann und C. Preusse, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1906—1924; im Auszuge Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 22 p. 554.

3) S. Kern, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1000 p. 35.

4) E. Reichardt, Archiv der Pharm. 1879 XII Juli p. 54; Chem. Zeit. 1879 Nr. 32 p. 440.

5) F. Fischer, Dingl Journ. 233 p. 216; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 210; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 24 p. 404; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 366.

Niederschlag aber mit Soda zu kochen; das dabei erhaltene oxalsaure Natrium wird zu neuen Fällungen verwendet. Da zur Zersetzung dieses Niederschlages genau so viel Soda nöthig ist, als die direkte Ausfällung des Speisewassers erfordert haben würde, da ferner jedenfalls ein erheblicher Theil Oxalsäure verloren geht, so ist dieses Verfahren offenbar theurer und umständlicher als die von F. Schulze vorgeschlagene gleichzeitige Anwendung von Kalk und Soda, ohne irgend welchen Vorzug zu haben. Von Harburg aus wird unter dem Namen „Kesselsteinspiritus" ein „Universalmittel gegen Kesselsteinbildungen" in den Handel gebracht. Nach der dem Verf. übergebenen Probe lässt sich dasselbe durch Lösen von 1,5—2 Kilogrm. Catechu, 0,8 Kilogrm. Natron und 6 Kilogrm. Kochsalz in 100 Liter Wasser herstellen. Der Erfinder lässt sich 100 Mark für 100 Liter bezahlen, während sich die Herstellungskosten nur auf 2—3 Mark belaufen. Das Gemisch ist weder neu, noch empfehlenswerth. Das von L. Cohn & Co. in Berlin gelieferte „*Paralithicon minérale*" bestand anfangs aus Kalk, Leim und Soda, später aus Pfeifenthon und Soda. Jetzt bringen dieselben unter der sonderbaren Bezeichnung „Corrosiv" eine angeblich „patentirte Composition" in den Handel, welche nach brieflicher Mittheilung des Herrn J. Weineck folgende Zusammensetzung hat:

Aetzkalk	33,28
Kohlensaurer Kalk	22,50
Aetznatron	19,27
Eisenoxyd und Thonerde	4,50
Magnesia	0,75
Schwefelsaures Natron	2,59
Chlornatrium	0,56
Sand	1,48
Wasser	15,07
	100,00

Es ist also wieder Kalk und Soda, aber ohne Leim. Aus den beigefügten, natürlich sehr günstigen „Attesten" sieht man nur, mit welcher Unkenntniss derartige Zeugnisse ausgestellt werden. 100 Kilogrm. kosten in Berlin 97 Mark, wirklicher Werth 9—10 Mark, in den Dampfkessel gebracht sehr oft negativ. —

F. Janssens[1]) liess sich die Verhütung von Kesselsteinbildung und Kesselverunreinigung durch alkalisirte Cellulose und automatischen Schlammsammler patentiren (D. R. P. Nr. 5802 [siehe Seite 967]). Der Schlammsammler besteht aus einem cylindrisch aufrecht stehenden Gefäss von 2 Meter Höhe und etwa 200 Millim. Weite — ist oben geschlossen und unten mit einem Ablasshahn versehen. In diesem Gefäss steht eine cylindrische, oben offene Röhre von ca. 0,105 Millim. Durchmesser, deren Höhe mit dem niedersten Wasserstand im Kessel correspondirt. In dem Hauptgefäss sind also zwei

1) F. Janssens, Dingl. Journ. 233 p. 216; Chem. Zeit. 1879 Nr. 24 p. 321.

Abtheilungen: eine innere, die mit dem untern Hahn in Verbindung steht, und eine äussere mit einem kleinen Hahn, an der Seite ein paar Zoll über dem Boden der äussern Abtheilung angebracht; beide Hähne dienen zum Ablassen des sich bei der Circulation aus dem Kessel in dem Apparat niedergelassenen Schlammes. Dieser Apparat wird durch zwei Röhren mit dem Dampfkessel in Verbindung gesetzt. Das obere Rohr, etwa von der Mitte der Höhe des Apparates auslaufend, mündet in der Höhe des niedrigsten Wasserstandes im Kessel und correspondirt mit dem innern Theil des Apparates, während das untere zweite Rohr den tiefsten Theil des Kessels mit dem äussern Theil des Apparates verbindet. Der Schlamm, weil specifisch leicht, wird durch die Wallungen des kochenden Wassers fortwährend an dessen Oberfläche gesammelt. Das schlammige Wasser tritt von da aus durch das obere Rohr — in dessen Verbindung im Kessel selbst eine Sammelschüssel angebracht werden kann — in den innern Theil des neben dem Kessel angebrachten Apparates, wo eine relative Ruhe herrscht und so der Schlamm sich zu Boden senken kann. Das von Schlamm befreite Wasser fliesst durch den äussern ringförmigen Raum und die untere Röhre zum Kessel zurück. In dieser Weise findet ein fortwährender Kreislauf des Kesselwassers durch den Apparat statt, und wird die stetige, wenn auch langsame Circulation zwischen Kessel und dem Schlammsammler durch Abkühlung des Kesselwassers im Apparat hervorgerufen. Der Schlammsammler kann an jedem Dampfkessel-system angebracht werden. Beim Cornwallkessel muss er an der Vorderseite des Kessels angeschraubt werden, während beim Siederkessel mit Ober- oder Unterfeuerung die zweckmässigste Aufstellung hinten stattfindet. Auf jeden Fall muss der Apparat so gestellt werden, dass die natürliche Circulation des Kesselwassers durch denselben erfolgen kann. —

Die Kesselsteinfrage Bohlig-Fischer[1]) hat auch im Jahre 1879 nicht geruht, indem Ed. Bohlig[2]) eine Reihe von einschlägigen Versuchen über die Einwirkung des Chlormagnesiums auf die Dampfkessel unter Bezugnahme auf die Reinigung des Speisewassers mittelst Magnesia angestellt hat, deren Ergebnisse für seine früher[3]) verfochtene Ansicht sprechen. — Gegen Kesselstein verwendet Dehn[4]) nicht Chlorbarium, sondern Schwefelbarium. Nach Versuchen, die er im Kleinen angestellt hat, die aber noch nicht als völlig maassgebend zu betrachten sind, bildet sich schwefelsaurer Baryt und Schwefelcalcium; dieses letztere wird rasch zersetzt in Schwefelwasserstoff und kohlensauren Kalk. In Wasser von 70—75° C. entweicht reichlich Schwefelwasserstoff, während das Wasser vollständig geruchlos wird. Das rohe Schwefelbarium muss in das vierfache

1) Jahresbericht 1877 p. 834; 1878 p. 1013.
2) Ed. Bohlig, Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 42.
3) Vergl. F. Fischer, Chem. Technologie des Wassers 1878 p. 265.
4) Dehn, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 173.

Quantum heissen Wassers unter längerm starken Rühren eingetragen werden, wobei es sich rasch bis auf den unlöslichen Theil löst; unterlässt man das Rühren beim Eintragen, so nimmt das wasserfreie Schwefelbarium Wasser auf und geht in eine steinharte Masse über, die sich dann nur sehr langsam löst. — Bourjau[1]) schlägt ebenfalls Schwefelbarium zur Verhütung der Kesselsteinbildung vor. — G. Pereyra[2]) verbreitet sich über die Einwirkung fetthaltiger Speisewasser auf die Wandungen der Dampfkessel. — H. Briem[3]) giebt eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Desinkrustationsmittel. — J. Grossmann[4]) theilt einige Versuche mit über das Weichmachen von magnesiahartem Wasser. — Alfred Smetham[5]) fand einen Kesselstein aus einem Kessel, welcher heisses Wasser für eine Heisswasserheizung lieferte, aus galvanisirtem Eisen construirt und mit bleiernen Röhren versehen war, zusammengesetzt aus:

Eisenoxyd	24,72
Bleioxyd	8,41
Zinkoxyd	44,39
Kalk	0,99
Magnesia	0,77
Schwefelsäure	1,22
Kohlensäure	3,34
In Königswasser Unlösliches	5,60
Wasser und Organisches	10,56
	100,00

β) *Kälte- und Eiserzeugung.*

Um die bei der Kältemischung aus Chlorcalcium und Schnee in Betracht kommenden Punkte aufzuklären, hat H. Hammerl[6]) auf Pfaundler's Veranlassung folgende Bestimmungen ausgeführt: 1) die Löslichkeit des Salzes bei verschiedenen Temperaturen, 2) die Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen bei verschiedenem Gehalte, 3) die specifische Wärme des Salzes und der Lösungen, 4) die Lösungswärme bei verschiedenen Mengen, 5) das erreichbare Temperaturminimum und 6) die absorbirbare Wärmemenge bei verschiedenem Mischungsverhältniss. Bezüglich Punkt 5 wird mitgetheilt, dass die darüber vorliegenden Berichte anderer Forscher die Temperaturerniedrigung nicht hoch genug angeben; Verf. hat dieselbe immer

1) Bourjau, Chem. Zeit. 1879 Nr. 27 p. 368.

2) G. Pereyra, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 9 p. 136.

3) H. Briem, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1878 Nr. 8 9 p. 670.

4) J. Grossmann, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1020 p. 258.

5) Alfred Smetham, Chemic. News XXXIX Nr. 1018 p. 236.

6) H. Hammerl, Dingl. Journ. 232 p. 485; Chem. Centralbl. 1879 p. 289.

mindestens gleich —50° gefunden. Theoretisch ergiebt sich für die günstigste Zusammensetzung der Mischung ($CaCl_2 + 6\,H_2O$) $+ 8{,}45 H_2O$ der Werth $\alpha = -54{,}9^0$. Um dieses Resultat zu erzielen, muss das Chlorcalcium in möglichst fein gepulvertem Zustande und der Schnee trocken und pulverig angewendet werden. Das krystallisirte Chlorcalcium erhält man am besten in dem geeigneten Zustande, wenn man die Lösung bis zum Siedepunkte 131,27° verdampft und dann bis zum völligen Erkalten rührt. Die feinpulverige Krystallmasse ist dann von der richtigen Zusammensetzung $CaCl_2 + 6 H_2O$. —

Turettini[1]) empfiehlt (B. F.) zur Erzeugung von Kälte anstatt des Kochsalzes Chlormagnesium anzuwenden. Während Kochsalz mit einem gleichen Gewichte gestossenen Eises gemischt, eine Temperaturerniedrigung bis zu —17,7° hervorrufe, gehe die Abnahme der Temperatur bei Verwendung von Chlormagnesium bis zu —33°. Man könne sich auch hierzu des Carnallits bedienen. —

γ) *Desinfektion und gewerbliche Hygiene.*

Jean de Mollins[2]) (in Roubaix) hat eingehende Versuche, das Wasser des Flusses Trichon zu reinigen, angestellt und die Versuche in einer Broschüre veröffentlicht. Verf. hat zunächst den Kalk und die schwefelsaure Thonerde zur Reinigung adoptirt. Auf 1 Liter des Wassers des Trichon wurden 100 Cubikcentim. Kalkmilch (2 Grm. Kalk enthaltend) gesetzt. Die gebildete Kalkseife schied zugleich die organischen Unreinigkeiten des Wassers ab und letzteres klärte sich. Dieser Versuch schliesst sich an die bekannten Methoden, aus den Walkwässern Kalkseife abzuscheiden und zu verwerthen, an. Bei den Versuchen mit schwefelsaurer Thonerde wurden 1,5—2 Grm. dieses Salzes einem Liter des Trichonwassers zugesetzt. Es trat sofortige Klärung ein. Drittens wurden Kalk und schwefelsaure Thonerde zugleich zugesetzt. Unter Bildung von schwefelsaurem Kalk scheidet sich Thonerdehydrat aus, welches die organischen Unreinigkeiten des Wassers mit sich reisst. Der charakteristischste Theil der Versuche ist indessen die Anwendung des Thones zur Reinigung des Trichonwassers. Auf Zusatz von 7—10 Grm. Thon (in Wasser fein vertheilt) auf 1 Liter des Abgangswassers wurde letzteres sofort krystallhell. Diese Wirkung des Thones erklärt sich Verf. durch die von Schlösing[3]) constatirte Coagulirung des Thones durch Kalksalze. Schlösing

---

1) Turettini, Bullet. de la soc. chim. XXXI Nr. 10 p. 480.

2) „Mémoire sur l'épuration chimique des eaux d'égout de Roubaix par Jean de Mollins. Roubaix, 9. juillet 1879" (im Auszuge Chem. Zeit. 1879 Nr. 35 p. 490).

3) Compt. rend. (1870) LXX p. 1345. (Die überaus lehrreichen Versuche von Stingl und Morawski über die *flockige* Abscheidung des Schwefels — d. Jahresbericht p. 282 — schliessen sich den Versuchen von Schlösing an. Die Red.)

schied in reinem Wasser suspendirten Thon durch Zusatz von Chlorcalciumlösung (auf 1 Th. Wasser $^{1}/_{1000}$ Chlorcalcium) vollständig und sofort ab. Aehnlich wirkten das Hydrat, das Sulfat, das Nitrat und das Bicarbonat. Offenbar sind es also nach J. de Mollins die in dem Trichonwasser enthaltenen Kalksalze, welche das Coaguliren des Thones und damit die völlige und rasche Abscheidung der organischen Unreinigkeiten des Abgangswassers bewirken. — E. Reichardt[1]) behandelt die Frage der Verunreinigung von öffentlichen Gewässern, welche nicht nur vom Standpunkte der Gesundheitspflege, sondern auch von dem der Landwirthschaft und Fischzucht die grösste Beachtung verdient, indem er an die Spitze seiner Arbeit den Satz stellt: „Jeder Mensch muss für den Schaden einstehen, der durch seine Thätigkeit dem öffentlichen Gemeingute zu Theil wird." Hiergegen verstösst, dass man ohne Wahl und Scheu den öffentlichen Gewässern Abfallstoffe zufliessen lässt, welche theils gesundheitsschädlich, theils werthvolle Düngstoffe sind und so der Landwirthschaft entgehen, theils werthvolle Nahrung dem Menschen entziehen, indem der Fischreichthum der verunreinigten Wässer mehr und mehr schwindet. Verf. fordert gesetzlichen Schutz hiergegen und schlägt folgende Grundlagen vor: „Verunreinigungen irgend nachtheiliger Art dürfen öffentlichem Wasser nicht zufliessen. Das verunreinigte Wasser ist einem Reinigungsverfahren zu unterwerfen und zwar entweder a) auf mechanische Weise durch einfache Ablagerung der schwebenden Stoffe oder b) gleichzeitig auch auf chemischem Wege. Beide Reinigungsmethoden unterliegen der Begutachtung und Beaufsichtigung durch die Gesundheitsbehörden. Das Waschen gefärbter Gegenstände in öffentlichem Wasser ist zu untersagen." —

Alex. Müller[2]) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 3029) auf die Desinfektion der Abwässer aus den Zuckerfabriken. Zur Unschädlichmachung der Abwässer sind nach dem Patentinhaber weder mechanische Mittel (grosse Verdünnung in offenen Wasserläufen, Absorption durch Bodenfiltration), noch chemische Einwirkungen (antiseptische Mittel, Ausfällung der lästigen Stoffe u. s. w.) völlig genügend. Der Verf. erreicht die Desinfektion der Abwässer durch rationelle Kultur von hefenartigen Organismen bei Temperaturen von 25 und 40° C. unter Fernhaltung, bezüglich Beseitigung physiologisch hinderlicher Substanzen (Kupfer, schweflige Säure u. s. w.) und unter Zusatz ernährender Stoffe (eiweissartige Stoffe, Phosphorsäure, Ammoniak, Kali etc.) mit nachfolgender Abseihung und zymotischer Nitrifikation auf gut gelüfteten Filterbetten und unter eventueller Absorption der

1) E. Reichardt, Archiv der Pharm. 1879 XII Nr. 3 p. 236; Chem. Zeit. 1879 Nr. 43 p. 633; Chem. Centralbl. 1878 p. 729.

2) Alex. Müller, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 1 p. 76; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 IV Nr. 2 p. 130; Chem. Zeit. 1879 Nr. 44 p. 648; Chem. Centralbl. 1879 p. 525.

lästigen Gase in passend drainirtem Land. Mehrere Zuckerfabriken haben bereits das Verfahren praktisch erprobt. —

K. und Th. Möller[1]) beschreiben ein Verfahren der Reinigung von Fabrikwässern, welche suspendirte Stoffe enthalten, unter Anwendung von Kalk und Kohlensäure (D. R. P. Nr. 7014). Das neue Verfahren, welches vorzugsweise auf Wässer Anwendung finden soll, welche, wie diejenigen von Stroh- und Lumpen-Papier-Fabriken etc., fein vertheilte organische Substanzen suspendirt enthalten, besteht darin, dass Kalkbrei (durch das Löschen von Kalk in bekannter Weise hergestellt) in genügender Menge dem zu reinigenden Wasser zugesetzt wird, um nicht allein die etwa darin vorhandenen Säuren und das Chlor zu neutralisiren und das Wasser (welches bekanntlich in 750 Theilen 1 Th. Kalkhydrat löst) mit diesem Körper zu sättigen, sondern auch noch einen Theil derselben ungelöst zu lassen, welcher beim Aufrühren und demnächstigen Niedersinken in dem Abgangswasser die darin suspendirten Theilchen umhüllt und mit zu Boden reisst. Durch das auf diese Weise einmal gereinigte Wasser wird alsdann, nachdem es in einen zweiten Klärbehälter abgelassen ist, kohlensäurehaltige Luft geleitet und dadurch die Reinigung vollständig gemacht. Da, wo das Wasser nicht mit Kalkhydrat gesättigt zu werden braucht, setzt man weniger Kalkbrei zu. — Bruno Terne[2]) schilderte die Aufarbeitung thierischer Abfälle im Grossen, ohne in hygienischer Hinsicht Bedenken zu erregen. — V. Bovet[3]) veröffentlichte sehr beachtenswerthe Notizen über die antiseptischen Eigenschaften der Pyrogallussäure. — E. Reichardt[4]) (in Jena) untersuchte Erdproben eines (verlassenen) Kirchhofes, der zu öffentlichen Bauten verwendet werden sollte, auf thierische Zersetzungsprodukte und fand darin diese Produkte in reichlicher Menge. — Einen sehr gut geschriebenen und zeitgemässen Artikel über Rauch und Russ und die (häufig vermeintliche) Schädigung von Privatinteressen durch dieselben bringt der *Sprechsaal*[5]).

A. Wernich[6]) lieferte Beiträge zur Desinfektionskraft der Hitze und der schwefligen Säure. Der Verf. brachte in geeignete Nährflüssigkeiten Stücke verschiedener Stoffe (Wolle, Leinwand, Watte), die mit faulender Fäcalflüssigkeit oder Fleischjauche imprägnirt und langsam getrocknet waren. Proben dieser Stoffe wurden in einem Luftbad verschieden lange und verschieden stark erhitzt und andere in Glasglocken gebracht, unter denen abgewogene Mengen

1) K. und Th. Möller, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2273; Chem. Zeit. 1879 Nr. 39 p. 566.
2) Bruno Terne, Chem. Zeit. 1879 Nr. 44 p. 645.
3) V. Bovet, Lyon médical 1879 Janvier; Journ. f. prakt. Chemie 1879 XIX p. 448.
4) E. Reichardt, Archiv der Pharm. XII Nr. 5 p. 421.
5) Sprechsaal 1879 Nr. 51, 52 u. f.
6) A. Wernich, Industrie-Blätter 1879 Nr. 35 p. 315; Chem. Centralbl. 1879 p. 343.

Schwefel verbrannt worden waren. Die Ergebnisse sind folgende: 1) Die nur langsam und bei gelinder Wärme getrockneten Stoffe brachten in 16 Versuchen ausnahmslos eine schnelle und starke Trübung der Nährflüssigkeit hervor. In 4 Versuchen mit Watte trat dieselbe zögernd auf. 2) Nach Impfungen mit Material, welches nur 1—2 Minuten einer Hitze von 140—150 ° C. ausgesetzt war, trat in 4 von 8 Versuchen Trübung ein, aber erst nach 2 resp. 3 Tagen. — Durch Stoffe, welche 10—60 Minuten einer Hitze von 110—118 ° C. ausgesetzt waren, erfolgte in 5 von 6 Versuchen Bacterienentwickelung bereits nach 24 Stunden. 3) Stoffe, welche 5 Minuten oder länger einer Hitze von 125—150° exponirt worden waren, bewirkten in 10 Versuchen niemals Infektion. Das Klarbleiben der Nährflüssigkeit ist 11 Tage lang — vom Tage der Impfung an gerechnet — verfolgt worden. 4) Waren unter der Glasglocke 1,5 resp. 2,2, 3,3 Volumprocente schwefliger Säure zur Entwickelung gekommen, so entstand durch die unter ihr geschwefelten Materialien Bacterientrübung in 8 von 9 Versuchen, ohne Unterschied, ob die Einwirkung 1 Stunde oder 22 Stunden gedauert hatte. 5) Bei 15 Versuchen, in welchen die schweflige Säure 4,0 resp. 6,6 resp. 7,15 Volumprocente des Inhaltes der Glocke ausmachte, erzielte die Impfung mit dem so geschwefelten Materiale keine Trübung mehr, wenn das Verfahren 6 Stunden und länger gedauert hatte. Dagegen trat durch die nur 20 oder 40 oder 60 oder 200 Minuten so stark geschwefelten Stücke (9 Versuche) noch Bacterien-Infektion auf. — Es stellte sich hiernach heraus, dass 3,3 Volumprocent schwefliger Säure die in Stoffe aufgenommenen Fäulnissbacterien noch nicht tödten, resp. fortpflanzungsunfähig machen, — dass andererseits auch erst hohe Grade trockener Hitze diesen Effekt erzielen; letztere allerdings in sehr kurzer Zeit. Bei dem heutigen Stande der Bacterienfrage bedarf es nur der Erinnerung daran, dass diese Resultate nicht auf alle Bacterienarten übertragen werden dürfen, dass es Arten geben kann, welche widerstandsfähiger sind und möglicherweise erst durch noch energischere Mittel wirklich abgetödtet werden. Einigermaassen wichtig erscheint die bereits kurz angedeutete Beobachtung, dass die geprüften Stoffe mit verschiedener Leichtigkeit die von ihnen beherbergten Infektionskeime loslassen: der Wollfaden am leichtesten, die Leinwand etwas weniger leicht, die Watte viel schwerer. —

H. Fleck[1]) macht bemerkenswerthe Mittheilungen über den Arsengehalt von Wasserfarben. Bei Untersuchung der Todesursache eines jungen, anscheinend an einer Vergiftung gestorbenen Ingenieurs fand der Verf. in der Leiche ansehnliche Mengen Arsen; es ergab sich, dass letzteres möglicherweise von den Aquarellfarben herrührte, welche der Verstorbene benutzt hatte. So enthielt eine Probe Sepia, welche keine deutliche sichtbare Bezeichnung trug, 2,08 Proc. arsenige Säure, eine Probe Terra de Sienna, welche den Stempel

1) H. Fleck, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 223.

J. M. Paillard führte, 3,14 Proc., eine rothbraune Farbe mit undeutlicher Bezeichnung 3,15 Proc.; auch Sepia mit dem Firmenstempel Chenal in Paris, sowie unter dem Namen „technische Farben" benutzte gebrannte Terra Sienna und ungebrannte Terra Sienna erwiesen sich sehr deutlich arsenhaltig. Da der betreffende Ingenieur die Gewohnheit hatte, den mit Farbe getränkten Pinsel an die Lippen zu führen und zwischen denselben zuzuspitzen, so erschien die Möglichkeit einer allmäligen Aufnahme der arsenhaltigen Farben in den Speichel nicht ausgeschlossen. Verf. sah sich hierdurch veranlasst, die Untersuchung auf den Arsenikgehalt von Wasserfarben etwas weiter auszudehnen. Die dunklen Aquarellfarben französischer Fabriken, welche hierbei zunächst in Betracht kommen, sind, wie es scheint, in der Hauptsache Eisenlackfarben. Weicht man dieselben in Wasser auf, so resultirt ein farbloses Filtrat, in welchem in den meisten Fällen kein Arsenik nachweisbar ist. Der Rückstand auf dem Filter enthält die organische Farbe an Eisen gebunden und gemengt mit arseniger Säure. Zunächst wurden dunkle Wasserfarben, mit dem Firmenstempel „Chenal Paris" und mit der Randschrift „Richard" versehen, untersucht:

Es ergab sich

Sepia colorée . . .	mit	einem	Gehalt	von	1,10	Proc.	arseniger	Säure,
Sepia naturelle . . .	„	„	„	„	0,98	„	„	„
Terre de Sienne brulée	„	„	„	„	1,76	„	„	„
Terre de Sienne . .	„	„	„	„	2,23	„	„	„
Brun de Vandick . .	„	„	„	„	0,81	„	„	„
Ocre brun	„	„	„	„	0,52	„	„	„
Vert de Vessie . . .	„	„	„	„	0,82	„	„	„
Bistre	„	„	„	„	0,67	„	„	„

Rouge Indien,
Ocre de rue brulée,
Terre de Cassel,
Terre d'Ombre,
Ocre de rue,
Terre d'Ombre brulée, } weniger als 5 Proc. arsenige Säure enthaltend.

Unter den mit dem Namen „Hornemaun's technische Farben" untersuchten Aquarellfarben wurde brauner Oker und Sepiabraun nur mit Spuren von Arsen behaftet gefunden, während *Terra Sienna* einen Gehalt von 1,19 Proc. arseniger Säure besass. Man könnte vielleicht durch den Umstand, dass Eisenoxyd als Gegengift gegen Arsenik mit Erfolg Anwendung erfährt, und dass demnach die Verbindung von arseniger Säure und Eisenoxyd, welche sich dabei erzeugt, an sich nicht mehr giftig sei, zu der Ansicht verleitet werden, dass auch das jedenfalls in Form von arsenigsaurem Eisenoxyd in den genannten Wasserfarben enthaltene Arsenik keinen gesundheitsschädlichen Einfluss zu äussern vermöge. Diese Annahme ist aber, wie leicht ersichtlich, nur so lange richtig, als neben dem arsenigsauren Eisenoxyd, wie dies bei der Verabreichung des Antidot der Fall ist, noch Eisenoxydhydrat und Magnesia im freien Zustande vorhanden sind, welche neutralisirend auf den sauren Magensaft wirken und dadurch eine Zersetzung des erzeugten arsenig-

sauren Eisenoxydes verhindern. Ganz anders gestalten sich die Dinge in dem Falle, in welchem arsenigsaures Eisenoxyd ohne basisches Schutzmittel mit dem Magensaft in Berührung tritt. In diesem Falle wird die in Letzterem vorhandene Salzsäure zersetzend auf das mit der Farbe zugeführte arsenigsaure Eisenoxyd wirken können und das Freiwerden arseniger Säure bedingen, welche nun, in der höchst geringen Menge, in der sie vorhanden, sofort gelöst und durch die Magenhäute, wie durch die Wände des Darmkanals auf den Gesammtorganismus vertheilt wird. Eine andere für die Physiologie, wie für die Therapie gleich wichtige Frage tritt aber im vorliegenden Falle hervor, nämlich die: Ist es möglich, dass sich Arsen, in minimalen Dosen genossen, in dem Organismus derartig aufspeichern kann, dass es noch nach länger fortgesetztem Genuss in allen Organtheilen nachweisbar erscheint? Das im Eingang erwähnte Beispiel scheint darauf hinzudeuten, dass eine solche Aufspeicherung stattfinden, also nur eine untergeordnete Abfuhr des Giftes durch Nieren oder Darm statthaben könne. Denn bedenkt man, dass der Vergiftete nicht alltäglich, sondern nur zeitweilig mit Wasserfarben arbeitete, dass ferner von letzteren immer nur ein sehr geringer Antheil dem Speichel durch die Lippen zugeführt wurde, dass endlich in diesen minimalen Mengen von Farbe höchstens 3 Proc., in den meisten Fällen viel weniger Arsen vorhanden war und dass trotzdem in allen Eingeweiden das Arsen deutlich nachweisbar erschien, so gelangt man zu der Annahme, dass dieses Gift sehr lange Zeit von dem Organismus zurückgehalten werden könne und dass es unter diesen Umständen wenigstens indirekt gefährlich wirken dürfte. Man werde letzterer Annahme gegenüber den Einwand erheben, dass tyroler Bergbewohner den Arsengenuss cultiviren und trotzdem nicht zu Grunde gehen. Hiergegen lässt sich wol der Hinweis auf die ganz verschiedene Lebensweise eines tyroler Arsenikessers und eines flachländischen Bureaubeamten zur Geltung bringen. Es ist sehr fraglich, ob Ersterer, in die Lebenssphäre des Letztern übergeführt, Arsen in gleicher Menge und mit gleich günstigem Erfolge zu ertragen vermöchte. —

Literatur über Wasser, Eisbereitung, gewerbliche Hygiene und Prüfung (resp. Verfälschung) von Nahrungsmitteln.

1) Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege. Redigirt von Georg Varrentrapp und Alexander Spiess. Mit in den Text eingedruckten Holzstöcken und beigelegten Tafeln. Elfter Band. 1879. Braunschweig. Friedrich Vieweg und Sohn.

Der vorliegende Jahrgang der Zeitschrift (vergl. Jahresbericht 1869 p. 517; 1870 p. 559; 1871 p. 709; 1872 p. 629; 1873 p. 749; 1874 p. 839; 1875 p. 933; 1876 p. 923; 1877 p. 859; 1878 p. 1021) enthält u. A. den Bericht des Ausschusses über die sechste Versammlung des Deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege im September 1878; eine Verhandlung und Gutachten über eine Knochenmehlfabrik; zur Frage der Pestgefahr; die Trichinenkrankheit;

die Kohlensäurebestimmung in der Luft; die Produktion von Kur- und Kindermilch; Geschichte der öffentlichen Hygiene; die hygienische Einrichtung von Kuhställen, Molkereien und Milchläden; die Centralisirung in der Organisation der öffentlichen Gesundheitspflege; die A. W. Hofmann'sche Beurtheilung von O. Liebreich's Schrift (vergl. unten sub 3) u. a. m. Ausser diesen Originalarbeiten bringt die berühmte Zeitschrift noch eine grosse Anzahl von Kritiken und Besprechungen und kleineren Mittheilungen. —tt.

2) Kritische Bemerkungen über die Materialien zur technischen Begründung eines Gesetzentwurfes gegen die Verfälschung der Nahrungs- und Genussmittel etc. vom 12. Febr. 1879 von Oscar Liebreich. Berlin 1879. Im Selbstverlag des Verfassers.

3) Zur Beurtheilung der von Prof. Oscar Liebreich gegen die Materialien zur technischen Begründung des Gesetzentwurfes gegen die Verfälschung der Nahrungs- und Genussmittel erhobenen Bedenken. Von A. W. Hofmann. 1879.

In der „Deutschen Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege" (1879) XI. Viertes Heft (Zweite Hälfte) p. 724—773 sucht der geistreiche Verf. die Einwürfe Liebreich's gegen den Gesetzentwurf zu entkräften.

4) Gesetz betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879. Mit Erläuterungen herausgegeben von Dr. Fr. Meyer, Geheimer Ober-Regierungsrath und vortragender Rath im Reichs-Justizamt und Dr. C. Finkelnburg, Geheimer Regierungs- und Medicinalrath, Mitglied des Reichs-Gesundheitsamts. Berlin 1879. Jul. Springer.

Das Reichsgesetz vom 14. Mai d. J., betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, ist in Kraft getreten; die in demselben vorgesehenen Verordnungen und die zu seiner Anwendung etwa erforderlichen Ausführungsbestimmungen sind noch nicht erschienen. Das Gesetz hat in weiten Kreisen Beifall und Zustimmung gefunden, anderseits in den Kreisen mancher Gewerbtreibenden, welchen durch dasselbe neue Verpflichtungen auferlegt sind, allerdings zum grossen Theil in Folge unrichtiger Auslegung, manche Beunruhigung hervorgerufen. Um so dankbarer darf die vorliegende Ausgabe und die von competentester Stelle ausgegangene Erläuterung des Gesetzes begrüsst werden. Dieselbe enthält ausser einer vollständigen Darlegung der Entstehungsgeschichte eine eingehende Commentirung sowol der juridischen wie technischen Seiten des Gesetzinhalts. Die Herausgeber des Commentars sind die beiden Commissare des Bundesraths, welche an der Vorbereitung und Durchberathung des Gesetzentwurfs in allen seinen Stadien Antheil genommen haben. Für alle Kreise, welche in der einen oder anderen Weise von dem Gesetze berührt werden, ist die vorliegende Ausgabe ganz unentbehrlich. Für die Justiz- und Verwaltungsbeamten, welchen die Ausführung und Anwendung des Gesetzes zufällt, wird ausser der Auslegung des Gesetzes selbst die in dem Buche gegebene Erörterung des Verhältnisses desselben zu den bestehenden Reichs- und Landesgesetzen, insbesondere zu dem Reichsstrafgesetzbuch, von Werth sein. Neben diesen Beamten wird aber selbstverständlich auch den Aerzten und Medicinalbeamten, den Chemikern und Technologen, sowie den Gewerbetreibenden diese Ausgabe von Werth und Nutzen sein, da dieselbe zugleich eine zuverlässige Beleuchtung derjenigen technischen Gesichtspunkte bietet, welche bei Ausführung der neuen Bestimmungen maassgebend ist. —

5) **Reichsgesetz betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln u. Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879. Erläutert von K. F. Baer. Erlangen 1879. Palm & Enke.**

Der Verf. (grossh. bad. Oberlandesgerichtsrath) war Mitglied der Reichstagscommission für das Nahrungsmittelgesetz, ist also in hervorragendem Maasse zur sachgemässen Erläuterung desselben befähigt. Das Gesetz selbst ist von hoher praktischer Bedeutung; der vorliegende Commentar wird ein volles Verständniss desselben nach allen Richtungen hin ermöglichen. (Ueber den Entwurf des Gesetzes, der in *neuer* Auflage am 12. Februar 1879, Berlin 1879, Jul. Springer, veröffentlicht worden ist, wurde bereits Jahresbericht 1878 p. 1022 berichtet. Die Red.)

6) König, J. (Vorst. d. agric.-chem. Versuchsstation Münster i. W.), Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. Nach vorhandenen Analysen mit Angabe der Quellen zusammengestellt und berechnet. Berlin 1879. Jul. Springer. (Auch unter dem Titel: König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 1. Th.)

Der Verf. des vorliegenden Buches hat den überaus glücklichen und zeitgemässen Gedanken realisirt, eine Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel herauszugeben, von denen der erste Theil eine Zusammenstellung aller bisherigen brauchbaren Analysen aller Nahrungsstoffe des Menschen, der zweite nur die Mittelzahlen und den erläuternden Text enthält. Der erste Theil ist nun erschienen, und Ref., welcher in der Beurtheilung derartiger Bücher einen strengen Maassstab anzulegen gewöhnt ist, kann mit Genugthuung von dem vorliegenden ersten Bande sagen, dass er die Probe glänzend bestanden und bei dem Vergleiche vieler Originalarbeiten mit den Angaben des Verf.'s sich als correkt und mit grösster Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit bearbeitet erwiesen hat. Bei der Wichtigkeit der Untersuchungsämter, denen die chemische Untersuchung der Lebenswaaren des Handels obliegt, ist es für Jeden, der derartige Arbeiten auszuführen hat, unerlässlich, die mittlere chemische Zusammensetzung der reinen und unverfälschten Nahrungs- und Genussmittel und deren Schwankung zu kennen, um aus dem Vergleiche mit dem Untersuchungsobjekt auf eine Verfälschung schliessen zu können. Aber nicht nur für die Gesundheits- und Untersuchungsämter ist König's Werk unentbehrlich, nein es wird mit dem grössten Vortheile auch von allen Gerichtsärzten, Militärverpflegungen, Verwaltungen und Polizeibehörden, Vorständen von Straf- und humanitären Anstalten, ja selbst von Gastwirthen und intelligenten Hausfrauen neben dem Kochbuch zu Rathe gezogen werden können. Es sei jetzt schon angelegentlich empfohlen, eine ausführlichere Besprechung des Buches wird erst nach dem Erscheinen des zweiten Theiles erfolgen. —tt.

7) Jahresbericht des Untersuchungsamtes für Lebensmittel in Hannover pro 1878/79. Hannover 1879.

Im Laufe des II. Jahres (vergl. Jahresbericht 1878 p. 1022), wie der vom Vorstand des Laboratoriums Dr. Skalweit verfasste technische Bericht sagt, wurden zahlreiche Weine, Biere, Proben von Milch, Butter, Wurst etc. untersucht und dadurch zahlreiche Verfälschungen nachgewiesen (von 184 untersuchten Weinen erwiesen sich 35 als gefälscht). Die detaillirten Beschreibungen der Untersuchungsmethoden haben für weitere Kreise hohes Interesse, insofern sie die Lücken des gegenwärtig gebräuchlichen Verfahrens darthun und die Nothwendigkeit hervortreten lassen, dass bei der Untersuchung von Lebensmitteln allüberall nach einer Methode und zwar nach der besten und zuverlässigsten gearbeitet werden möge, damit die an verschiedenen Orten erhaltenen

Resultate unter sich vergleichbar seien. Der vorliegende Jahresbericht sei allen Interessenten auf das angelegentlichste empfohlen! —tt.

8) Verhandlungen und Mittheilungen des Vereins für öffentliche Gesundheitspflege zu Hannover. Drittes Heft. Hannover 1879. Schmorl und v. Seefeld.

Aus den interessanten Mittheilungen ergiebt sich das Factum, dass in dem Untersuchungsamte im Laufe eines Jahres 1373 Untersuchungen ausgeführt wurden und zwar „durch eine einzige Kraft". Die Bewältigung dieser Arbeitslast war nur möglich „bei angestrengtester Arbeit und vollständiger Beherrschung des Stoffes" (vergl. Seite 86). —s—

9) Handbuch der Hygiene. Von J. Wiel und R. Gnehm. Karlsbad 1879. Hans Feller.

Von dem ausgezeichneten Buche, dessen frühere Lieferungen bereits im vorigen Jahre (vergl. Jahresbericht 1878 p. 1021) besprochen wurden, liegen nun die Lieferungen 7 und 8 vor, die sich mit der Luft, den Ventilations- und Heizeinrichtungen, ferner mit der hygienischen Bedeutung des Wassers und der Beseitigung der Abfallstoffe befassen. Wir nehmen die Gelegenheit wahr, das vorliegende Werk allen Technikern auf das angelegentlichste zu empfehlen.

10) Der Kampf gegen die Lebensmittelfälschung vom Ausgang des Mittelalters bis zum Ende des 18. Jahrhunderts. Culturhistorische Studie von L. Wassermann. 1879.

In dieser gut geschriebenen Brochüre wird die sehr verbreitete Ansicht, die Lebensmittelfälschung gehöre nur der neuesten und nicht der früheren Zeit an, widerlegt. Durch Aufzählung einer grösseren Anzahl von Verordnungen, Zunftgesetzen, Strafenvollstreckungen etc. zeigt Verf., dass zwar die Ausdehnung dieses Uebels damals nicht die gleiche Höhe der Gegenwart erreichte, aber doch eine derartige war, dass die strengsten Maassregeln ergriffen und auch durchgeführt werden mussten. Als Hauptgründe für das seltenere Vorkommen von Fälschungen führt Verf. an: Die Theilung der Arbeit, welche damals noch wenig vorgeschritten war, der fromme Sinn des Kaufmanns und Handwerkers, die geringen chemischen Kenntnisse des Volks über Zusammensetzung der Lebensmittel; die Gewissenhaftigkeit der Zünfte, die scharfen Verordnungen von Seiten der Stadt- und Reichsbehörden, überhaupt die allgemeine Abscheu und Verachtung gegen Verfälschung und Fälscher, welche von allen Ständen, von Gelehrten, Schriftstellern, ja selbst von Pfarrern auf der Kanzel bekämpft wurden. Dieses Schriftchen ist Jedem zu empfehlen, denn die Vorgeschichte der Frage der Lebensmittelfälschung ist von allgemeinem Interesse. —

11) Victor Griessmayer, Die Verfälschung der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel vom chemischen Standpunkte in populärer Darstellung. Mit vier Tabellen. Augsburg 1880. Lampart & Comp.

12) The Analyst, Including the Proceedings of the Society of Public Analysts. A Monthly Journal for the Information of those interested in the purity of Food and Drugs, and in general Analytical and Microscopical Research. Edited by G. W. Wigner and J. Muter. London 1879.

13) Die chemische Technologie des Wassers. Von Dr. Ferdinand Fischer. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen.

Zweite Lieferung (Schluss des Werkes). Braunschweig 1880. Friedrich Vieweg und Sohn.

Der vor zwei Jahren besprochenen *ersten* Lieferung des ausgezeichneten Werkes (vergl. Jahresbericht 1877 p. 858) ist nun das Schlussheft gefolgt. Dasselbe enthält die Besprechung des Einflusses der Bestandtheile eines Wassers auf seine Verwendung als Trinkwasser, Kesselspeisewasser, Wasser für Brauereien, Spiritusfabriken, Stärke-, Zucker- und Papierfabriken, Gerbereien, Leimfabriken etc.; ferner eine genaue Schilderung der Wasserversorgung und der Herstellung künstlicher Mineralwässer. Die Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit, mit welcher das Buch bearbeitet, die einschlägige Literatur benutzt und kritisch gesichtet wurde, macht dasselbe zu einer hervorragenden Erscheinung auf dem Gebiete der chemisch-technologischen Literatur, die nicht nur für den Fachmann, sondern namentlich auch für die Gerichtsärzte und die communalen Verwaltungsbeamten von höchstem Werth ist. Es sei von uns auf das Wärmste empfohlen. R. Wr.

14) Die chemische Technologie von N. Bunge, Professor an der kaiserlichen Universität zu Kiew. 1. Th. Die chemische Technologie des Wassers. Kiew 1879.

Ein in russischer Sprache geschriebenes Lehrbuch der chem. Technologie, von welchem das *erste* Heft, die chemische Technologie des Wassers umfassend, erschienen (und der Redaktion des Jahresberichtes von dem Verf. am 19. Jan. 1880 zugesendet worden) ist. *βd.*

15) Sanitary Notes on Potable Water by Gustav Bischof. London 1879. Printed by Spottiswoode & Co. New-Street Square. London.

16) Untersuchung des Pegnitzwassers in Nürnberg. In magistratischem Auftrage ausgeführt von Hermann Kämmerer (Prof. der Chemie a. d. k. Industrieschule und Stadtchemiker). Veröffentlicht durch den Magistrat der Stadt Nürnberg. Nürnberg 1879. Druck von G. P. J. Bieling.

17) Die Verwerthung des Abfallwassers aus den Tuchfabriken, Spinnereien und Wollwäschereien. Von P. Possart. 1879. Berlin. H. Peters.

In der vorliegenden, sehr empfehlenswerthen Schrift schlägt der Verf. vor, die Laugen der Tuchfabriken, nachdem durch einen Versuch annähernd ihr Fettgehalt bestimmt worden ist, durch Schwefel- oder Salzsäure zu zersetzen, die dadurch abgeschiedenen Fettsäuren, die sich theils an der Oberfläche sammeln, theils durch die schweren Schmutztheile zu Boden gerissen werden, abzuschöpfen und durch Absetzenlassen zu sammeln, die gewonnenen Fettmassen durch Abseihen, Pressen oder Centrifugiren und Trocknen zu entwässern. Diese Rohfettkuchen eignen sich zur Verwendung zu Firniss, Glaserkitt, zur Herstellung wasserdichter Gewebe; ferner zur Darstellung von Fettsäuren. Verf. berührt die Verwendung der Laugen zur Berieselung, zur Fabrikation von Leuchtgas und eines guten Brennstoffs durch Zersetzen mit Kalkmilch, und zur Potaschebereitung. Die vom Verf. vorgeschlagene Methode zur Verwerthung der Wollwaschwässer etc. durch starke Säuren ist die ältest angewendete und bereits 1867 durch bessere ersetzt worden; sie hat den Uebelstand nicht unbeträchtlicher Verluste, da die Abscheidung der Fettsäuren in rahmähnlicher Masse geschieht, deren Trennung vom Wasser nicht exakt vor sich gehen kann; zweitens entwickeln sich übelriechende Gase, und der vom Verf. hervorgehobene

Vorzug, dass die mit Säure geklärten Laugen „einer polizeilichen Vorschrift, welche die Verunreinigung fliessender Gewässer durch gesundheitswidrige Abfallstoffe der Fabriken verbietet, Genüge leistet“ ist hinfällig, da so behandelte Wässer, nach des Verf. Vorschrift auf 200 Liter 1 Liter Salzsäure oder Schwefelsäure, noch 0,1 bis 0,25 Proc. Säure enthalten, als Zulauf zu fliessendem Wasser daher untauglich und schädlich sein müssen. 1867 empfahl Vohl (Jahresbericht 1867 p. 705) die Zersetzung der Wollwaschwässer durch Chlorcalcium, Schwammborn in Aachen wendet Kalkmilch an; bei letzterem Verfahren würde die Verunreinigung fliessender Wässer durch das Abwasser noch am ehesten behoben sein; die Kalkseifen werden entweder, und zwar nutzbringend nach den Vorschlägen von Vohl, Hirzel, Liebau und Grothe, zur Leuchtgasfabrikation verwendet, oder in Apparaten geeigneter Construktion durch starke Salzsäure zur Gewinnung reinerer Fettsäuren zersetzt (vergl. Jahresbericht 1870 p. 691; 1873 p. 875; 1874 p. 851).

18) Die Conservirung und Poudrettirung der Abfallstoffe durch Rauch. Ein Beitrag zur Lösung der Städtereinigungsfrage von Adalbert Freiherr v. Podewils in München. 1879.

Das Verfahren des Verf.'s, welches in den meisten Staaten patentirt worden ist, beruht auf der Anwendung des Rauches (sowol des Rauches der gebräuchlichen Brennmaterialien, als auch des *ad hoc* bereiteten Rauches) zum Poudrettiren grosser Fäcalmassen, ferner zur Desinfektion kleiner Quantitäten von Fäcalien, der schlammigen Niederschläge in den Kanälen und der gewerblichen Abfallstoffe und Schmutzwasser. Was den Einfluss geräucherter Abfallstoffe auf die Vegetation der Culturpflanzen betrifft, so haben auf der k. bayer. landwirthschaftlichen Centralversuchsstation in München angestellte Versuche gezeigt, dass der Carbolsäuregehalt dieser Stoffe niemals so hoch war, als dass er einen schädlichen Einfluss auf die Pflanzenentwickelung hätte ausüben können. Die Schrift ist ohne alle Widerrede ein wichtiger Beitrag zur Lösung der Städtereinigungsfrage.

19) Zur Frage der Verwerthung der städtischen Abfallstoffe. Von Reinhold v. Reichenbach. Graz 1878.

In der in Graz erscheinenden „Tagespost“ erschien im December 1878 eine Reihe von Aufsätzen unter obiger Ueberschrift, die die angeregte Frage aus zwar nicht völlig gleichen, doch ziemlich ähnlichen Gesichtspunkten behandelt wie die Schrift vom Baron v. Podewils. Bei der grossen Wichtigkeit der Verwerthung der Abfallstoffe in agricoler wie in hygienischer Beziehung und der Ausführbarkeit der vom Verf. der Grazer Aufsätze gemachten Vorschläge ist es im Interesse der Sache zu wünschen, dass die in einem wenig verbreiteten Lokalblatte niedergelegten Arbeiten in Form einer Sonderschrift erschienen und dadurch, wie sie es verdienen, die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich zögen. Es ist zu betonen, dass die Veröffentlichung der Aufsätze von v. Reichenbach im December 1878, die der Schrift von v. Podewils im September 1879 geschah. *βd.*

20) Relazione di Adolfo Lieben sulle Analisi di Quattro Acque Potabili Mandate dal Municipio di Torino. *Agosto 1879.* Torino 1879.

VI. Gruppe.

Technologie der Gespinnstfasern.

Wolle.

Zum Carbonisiren (Entkletten) der Wolle[1]) verwenden Gebr. Boyron und Co.[2]) in Barr (im Elsass) ein Verfahren (D. R. P.), das dem Wollfaserstoff seine natürliche Weichheit bewahren soll und bei dem wasserfreie Dämpfe von Säuren benutzt werden. Zur Erzeugung der Dämpfe dienen Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder Chloraluminium, zum Trocknen desselben Manganchlorür in trockenem Zustande oder Chlorcalcium oder ungelöschter Aetzkalk oder concentrirte Schwefelsäure. Die Apparate bestehen a) in einem *Gasentwickler* und b) einem *Gastrockner*. Der erstere ist ein gusseiserner, ziemlich starkwandiger Cylinder mit gewölbtem Boden; unter letzterem befindet sich eine Rostfeuerung. Diese sowie, in einem entsprechenden Abstand von seiner Aussenseite, der Cylinder sind mit einem Mauerwerk umgeben, auf dessen Oberfläche der Cylinder mit einer ringförmigen Flansche aufruht. Der Cylinderdeckel, der unter Zwischenlage eines Gummiringes aufgeschraubt wird und der ebenso wie der obere Theil des Cylinders innen emaillirt ist, ist mit zwei Oeffnungen versehen, deren eine zur Aufnahme des Speiserohres dient, während aus der anderen durch ein Bogenrohr das entwickelte Gas nach dem Gastrockner austritt. Die Säure träufelt im Gasentwickler auf Porcellan- oder Glaskörper auf, die den unteren Theil desselben füllen und von der Rostfeuerung aus erhitzt werden. Man hat so die Verdampfung vollständig in der Hand und kann sie augenblicklich unterbrechen, indem man den Zufluss hemmt, was bei dem Kochen der Säure in ihrer ganzen Masse, ohne Anwendung der erhitzten Glas- oder Porcellankörper, nicht möglich ist. Der Zufluss der Säure, am besten Salzsäure, erfolgt aus einer seitlich über dem Gasentwickler stehenden Säureflasche;

1) Vergl. Jahresbericht 1859 p. 548; 1872 p. 641; 1876 p. 925; 1877 p. 861; 1878 p. 1024.
2) Boyron und Co., Deutsche Industriezeit. 1879 p. 73.

diese Flaschen werden aufgestellt wie sie von der chemischen Fabrik kommen, um das Umfüllen der Säure zu vermeiden. Die Flasche ist mit einem Heber von Blei oder Guttapertja versehen, an dem ein Hahn von demselben Material angebracht ist, womit man den Auslauf der Flüssigkeit regeln kann, sobald der Heber einmal im Gange ist. Durch den Heber fliesst die Säure in den Trichter des U-förmig gekrümmten Speiserohrs des Gasentwicklers ein, welches gleichzeitig als Sicherheitsrohr dient. Die in der Krümmung eingeschlossene Flüssigkeit verhindert den Austritt des Gases aus dem Entwickler. Der Gastrockner, in welchen die Salzsäuredämpfe durch eine Steingutröhre aus dem Entwickler treten, ist ein cylindrisches Gefäss von Steinzeug, Porcellan oder Glas, in welchem sich concentrirte Schwefelsäure befindet; die Steingutröhre reicht bis auf 2 bis 3 Centim. vom Boden und taucht ca. 15 bis 20 Centim. tief in die Säure. Die aus dem Entwickler zutretenden Säuredämpfe besitzen eine gelinde Pressung, welche die Sperrflüssigkeit aus der Steingutröhre zurückdrängt und das Gas in Blasen aus letzterer austreten lässt. In dieser Weise geht das Gas durch die Schwefelsäure, um darin alle Wassertheile zurückzulassen. Aus dem Trockner selbst entweicht es durch eine in dessen Deckel mündende Röhre nach dem Carbonisationsapparat. Der Gastrockenapparat ist auf einer Seite mit einer Tubulatur versehen, in welcher ein cylinderförmiges Glas befestigt ist, mittelst dessen man die Grade der Säure durch eine Säurewaage prüfen kann, und das auch dazu dient, die Schwefelsäure einzugiessen und den Stand derselben im Gefässe zu erkennen. Auf der anderen Seite und in der Höhe des Bodens des Gefässes befindet sich eine Oeffnung, durch welche dasselbe entleert wird, wenn die Säure zu viel Wasser aufgenommen hat. Die beiden Röhren, welche in den Gastrockner münden, die eine zum Zuführen, die andere zum Abführen des Gases, besitzen an der Stelle, wo sie auf dem Deckel des Gefässes aufsitzen, einen Rand oder eine Flantsche, durch welche sie getragen werden und unter welchen man einen Kitt streicht, um Gasverlust zu verhindern. Das Gewicht derselben ist hinreichend, um die Dichtung zu bewerkstelligen. Einen weiteren Theil der Einrichtung bildet die Carbonisationskammer, welche die zu carbonisirende Wolle enthält. Die Wände derselben bestehen aus Platten von gebranntem, glasirten Steinzeug. In ihr befinden sich in gewissen Abständen kleine, der Länge nach durchbohrte Holzwalzen, welche an jedem Ende eine mit einer centralen Oeffnung versehene Metallzwinge besitzen. Jede Walze sitzt auf einer festen eisernen Axe, auf welcher sie sich dreht; diese Axen sind in den Steinzeugwänden befestigt, ohne sie jedoch zu durchdringen. Die Holzwalzen sind mit einem Anstrich versehen, der aus Graphit und Leim besteht. Sie sind ferner mit einem Ueberzug von Filz umgeben, um sie der Einwirkung der wasserfreien Säure zu entziehen. Sie dienen zum Tragen eines Metalltuches ohne Ende, das auf der einen Seite aus der Carbonisirkammer herausgeführt ist und auf welches die zu behandelnde

Wolle etc. gelegt wird; es erhält eine langsame Bewegung, die, wenn keine Triebkraft vorhanden ist, eine intermittirende sein kann. Das Ableitungsrohr, in welches das wasserfreie Gas aus dem Gastrockner eintritt, ist auf der Oberseite mit mehreren Ausgangsstutzen versehen, denen entsprechende Stutzen auf der Unterseite der Carbonisirkammer gegenüber stehen. Die einander gegenüberliegenden Stutzen sind durch übergestreifte Kautschukröhren verbunden. 40 bis 45 Minuten genügen, um die härtesten in der Wolle enthaltenen vegetabilischen Stoffe zu carbonisiren. Beim Austritt aus dem Apparate müssen die behandelten Stoffe auf einem Metalltuch ohne Ende eine hölzerne Kammer passiren, welche mit dünnem Eisenblech ausgeschlagen und mässig geheizt ist. Es hat dies den Zweck, den grössten Theil des wasserfreien Gases, welches die Stoffe oder die Wolle enthält, auszutreiben und die Zeit der Entsäuerung zu verkürzen und letztere zu erleichtern. —

Mit dem hier beschriebenen Verfahren steht wol ein anderes in Verbindung, auf welches Gebr. Boyron & Co. ebenfalls ein Patent (D. R. P.) erhielten und welches dazu bestimmt ist, aus „vegetabilischen und zerfaserten wollenen Webstoffen“ (sic) Kammwolle herzustellen. Die Angaben der Patentschrift lauten etwas unbestimmt. Es handelt sich bei dem Verfahren darum, Kammwolle aus wollenen oder gemischten Stoffen herzustellen, die auf mechanischem oder chemischem Wege dergestalt zerrissen oder aufgetrennt werden, dass die erhaltene Wolle von neuem wie Kammwolle gekämmt und zu den verschiedensten Fabrikaten verwendet werden kann, sowol ohne Zusatz als auch gemischt mit grösseren oder kleineren Mengen neuer Wolle. Diese Wolle wird als „Renaissance-Kammwolle“ bezeichnet. Dabei zertrennt man die Stoffe entweder auf chemische Weise und carbonisirt die vegetabilischen Bestandtheile, oder man zerreisst die Stoffe auf mechanischem Wege, wenn sie frei von vegetabilischen Theilen sind; unter Umständen behandelt man die Stoffe nach der mechanischen Behandlung noch auf chemischem Wege. Gewebe und Lumpen, die ganz aus Wolle bestehen, zerreisst und zertrennt man auf mechanischem Wege mit einer Zerreissmaschine, die von Gebr. Boyron & Co. speciell zu diesem Zwecke construirt worden ist, mit verstellbarem, beweglichem Messer, ohne die Fäden und Fasern zu zerstören. Gewebe oder Lumpen, die theils aus Wolle, theils aus Baumwolle bestehen, zertrennt man auf chemischem Wege, indem man auf die vegetabilischen Theile wasserfreie Dämpfe von Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, auch Chlor-Aluminium, in kaltem oder warmem Zustande einwirken lässt oder die Stoffe in verdünnte, je nach der Art der Stoffe auf 30 bis 110° C. erwärmte Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure oder Chlor-Aluminium eintaucht, dann trocknet und auswäscht oder sie auf trocknem Wege mit erhitzten, ammoniakalischen Dämpfen oder Gasen entsäuert. Gewebe von Wolle, welche vor dem Spinnen mit vegetabilischen Stoffen gemischt sind, carbonisirt man, wie angegeben, entweder vor oder nach der mechanischen Behandlung des Zerreissens oder Zertrennens. In ihnen

bleibt die Struktur der Gewebe auch nach der Carbonisation dieselbe, weshalb ihre nachträgliche mechanische Behandlung unumgänglich nothwendig ist, um die lose Wollfaser zu erhalten. —

Ueber pechschweissige Schafwolle machen E. Schulze und J. Barbieri[1]) Mittheilungen. Bekanntlich besteht das gewöhnliche Wollfett aus Cholesterin, grösstentheils in Verbindung mit Fettsäuren und Isocholesterin, welches dieselbe Elementarzusammensetzung hat als das Cholesterin und völlig solchen Verbindungen angehört. Während das bisher untersuchte Wollfett aus sogenanntem leicht löslichen Fettschweiss gewonnen war, haben die Verff. auch das Wollfett aus dem schwer löslichen oder bösartigen Fettschweiss untersucht, welcher weniger häufig ist als jener. Er lässt sich durch Wasser nur sehr unvollständig entfernen, so dass die damit behaftete Wolle nach der Flusswäsche noch sehr reich an Fett ist; in ungewaschenem Zustande fühlt sie sich klebrig an (daher die Bezeichnung Pechschweiss). Eine solche pechschweissige Wolle aus Mecklenburg gab beim Ausziehen mit Aether 34 Proc. Fett, welches bei 44° schmolz. Dasselbe bestand wie die früher untersuchten Fettsorten hauptsächlich aus Verbindungen des Cholesterins, Isocholesterins und eines unkrystallinischen Alkoholes mit Oelsäure und Hyänasäure ($C_{25}H_{50}O_2$), wahrscheinlich auch noch anderen Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$. Dagegen ergab die Gesammtzusammensetzung der pechschweissigen Wolle folgende Zahlen:

	Pechschweissige	Von Landschafen	Von Rambouilletschafen
Hygroskopisches Wasser . . .	13,28	23,48	12,28
Fett	34,19	7,17	14,66
In Wasser löslich (Wollschweiss) .	9,76	21,13	21,83
In Alkohol löslich	0,89	0,35	0,56
In verdünnter Salzsäure löslich .	1,39	1,45	6,64
Reine Wollfaser	32,11	43,20	20,83
Sand, Schmutz und Verlust . .	8,38	—	—
	100,00		

Aehnliche Verhältnisse gaben zwei andere Wollen mit schwer löslichem Fettschweiss. Vergleichen wir hiermit die Zusammensetzung der gewöhnlichen Wollen, von denen zwei Analysen beigefügt sind, so enthält pechschweissige Wolle viel mehr Fett, aber nicht halb so viel wasserlösliche Bestandtheile als die Wolle von Landschafen und Rambouilletschafen. Ferner enthält der wässerige Auszug der gewöhnlichen Wolle beträchtliche Mengen von Kaliseifen, der der pechschweissigen Wolle enthielt keine Seifen. Es kann nicht bezweifelt werden, dass die in der Rohwolle enthaltenen Seifen bei der Flusswäsche die Ablösung des Fettes und des Schmutzes von der Wollfaser in hohem Grade begünstigen. Aus dem Mangel an Seifen und der gleichzeitigen Ueberladung mit Fett erklärt sich daher die Eigenschaft der pechschweissigen

1) E. Schultze und J. Barbieri, Journ. f. Landwirthschaft 1879 p. 125; Dingl. Journ. 232 p. 549.

Wolle, durch Waschen mit Wasser nur sehr unvollständig von Fett und Schmutz befreit zu werden. —

A. Gawalovski und V. Kussy[1]) liessen sich ein Verfahren der Darstellung von Walkfett aus Wollwaschwässern etc. patentiren. —

Vegetabilische Gespinnstfasern.

J. Moeller[2]) bespricht einige vegetabilische Faserstoffe von der letzten Pariser Industrieausstellung von 1878, namentlich die Fasern der *Lagetta funifera*, des *Pipturus argenteus*, den Bast des Brotfruchtbaumes und die Blätter der *Tacca pinnatifida*. —

Seidenähnliche Gespinnstfasern. Im Laufe des Jahres 1879 brachten die Tageszeitungen Mittheilungen, die allerdings nicht gerade glaubwürdig klangen, über ein in Frankreich erfundenes Verfahren zur Umwandlung von Flachs in einen ganz seidenähnlichen Stoff, das aber nach späteren Angaben den Erwartungen nicht entsprochen haben soll. Dieses Verfahren ist nun muthmaasslich dasjenige, auf welches P. Magnier und L. F. Dörflinger[3]) (in Paris) kürzlich in Deutschland Patent erhielten und dessen Eigenthümlichkeit darin besteht, dass eine Lösung von Seide in Essigsäure zur Ueberkleidung der Pflanzenfaser mit der Substanz der Seide verwendet wird. Die Seide wird in ihrem etwa gleichen Gewicht Essigsäure unter 10 bis 12 Atmosphären Druck in einem geschlossenen Gefäss aufgelöst; wird mehr Essigsäure verwendet, so lässt sich der Druck bis auf ca. 6 Atmosphären reduciren. Um nun z. B. Flachs mit dieser Seidenlösung zu überziehen, wird der gebleichte Flachs in ca. 100° C. warme Kalioder Natronlauge von 1,03 Dichtigkeit etwa 2 Stunden lang eingelegt, wodurch namentlich die harzigen Stoffe entfernt werden sollen. Hierauf wird der Flachs wiederholt in reinem Wasser ausgespült und dann eine halbe Stunde in einer Lösung von Kaliseife gekocht, in reinem Wasser gewaschen, ausgespült und getrocknet. Die so gereinigte Faser wird durch Eintauchen in eine Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure in Pyroxylin verwandelt, das in reinem Wasser gewaschen wird, bis die Waschwässer keine Spur von Säure mehr enthalten, und dann in der möglichst niedrigen Temperatur getrocknet wird. Die Masse wird dann in einen Raum gebracht, in dem die Luft auf ca. 10 Millim. Quecksilber verdünnt ist, und hierauf in ein Bad getaucht, in welchem durch Einwirkung einer Säure, z. B. Phosphorsäure, auf zweifach schwefligsaures Natron schweflige Säure entwickelt wird. Der so zubereitete Stoff wird sodann in einen Autoclav gethan, der so construirt ist, dass die Fasern in einer festen Lage gehalten werden, und zwar jede einzelne

1) A. Gawalovski und V. Kussy, Industrie-Blätter 1879 Nr. 29 p. 262.
2) J. Moeller, Dingl. Journ. 231 p. 463.
3) P. Magnier und L. F. Dörflinger, Dingl. Journ. 234 p. 432; Industrie-Blätter 1879 Nr. 52 p. 466; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 457.

von der anderen abgesondert, da sonst die Seide sich nicht auf dem ganzen Umfange des Fadens absetzen würde. Dieser Autoclav ist mit einer Auflösung von Seide gefüllt, welche 1,28 Dichtigkeit hat; der Topf wird geschlossen und Dampf in den doppelten Boden oder in ein Spiralrohr eingelassen, bis die Flüssigkeit eine Temperatur von ungefähr 190° angenommen hat. Der Stoff bleibt wenigstens 14 Stunden in der Seidenlösung und während dieser Zeit wird ein kräftiger elektrischer Strom durchgeleitet, bis durch eine Probe festgestellt ist, dass keine Seide mehr in der Auflösung enthalten ist. Hierauf wird der Stoff herausgenommen und getrocknet und kann nach bekannten Methoden gefärbt werden. Viel Vertrauen auf einen praktischen Erfolg des Verfahrens erregt die Beschreibung nun allerdings nicht [1]). —

Seide.

Lecouteux und C. Girard [2]) (in Paris) bleichen Tussahseide durch eine Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und schwachem Ammoniak, bei Gegenwart irgend eines Ammoniaksalzes. Für 1 Kilogrm. Tussahseide verwenden sie 50 Liter Wasserstoffsuperoxyd von $^1/_8$ Volum freiem Sauerstoffgehalt und soviel Ammoniak, dass das Bad alkalisch ist. In dem kalten Bade bleibt die Seide 24 Stunden. Man erwärmt dann auf 50° C. und unterhält diese Temperatur 12 Stunden. Nach dieser Zeit erneuert man das Bad und verfährt wie das erste Mal. Nach dem Spülen ist die Seide zum Färben fertig. Dieses Verfahren sei auf alle Seidenarten, Trame, Organsine u. s. w. anwendbar. Die gelbe und dunkel gefärbte Seide bleicht sich viel leichter und schneller als die Tussah. Man behandelt dieselbe 12 Stunden kalt im Bleichbade, 12 Stunden heiss, ohne indessen die Temperatur von 60° C. zu überschreiten. Nachher spült man am Fluss. Nach der Operation erscheint sie noch sehr gelb, aber verliert diese Nüance vollständig in einem kochenden Seifenbade und kann sogar schön weiss gefärbt werden. Diese Bleichmethode erhält der Seide ihre Festigkeit. Man erhält dieselben Resultate, wenn man statt Wasserstoffsuperoxyd ein Bad aus Bariumsuperoxyd mit ein wenig chromsaurem Ammoniak anwendet und einen Kohlensäurestrom hindurchleitet. In dem beschriebenen Verfahren lässt sich das Ammoniak auch durch gewisse Ammoniakverbindungen ersetzen (durch welche? ist nicht angegeben. d. Red.). —

L. Gabba und O. Textor [3]) kamen bei Versuchen über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Wassers bei der Herstellung der Rohseide zu dem Resultate,

1) Ein Verfahren Wolle mit Seide zu plattiren, wurde A. Müller in Hard (Schweiz) im Jahre 1872 patentirt. Vergl. Jahresbericht 1872 p. 647.

2) Lecouteux u. C. Girard, Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 8 p. 71.

3) L. Gabba und O. Textor, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 17; Dingl. Journ. 232 p. 276; Berichte der österreich. Gesellschaft zur Förderung der chem. Industrie 1879 Nr. 1 und 2 p. 20.

dass der sogenannte „Firniss“ der Seidenfaser, welcher ihr Ansehen, Farbe und Stärke verleiht, derselben grösstentheils erhalten bleibt, wenn bei Abwickelung der Coconfäden hartes Wasser zur Aufweichung der Cocons verwendet wird. Sie fanden auch, dass in weichen Wässern ersponnene Seiden weniger ansehnlich, nicht so schön in Farbe und weniger kräftig sind als jene, welche in härteren Wässern dargestellt werden. Einige lombardische Spinnereien corrigiren in Folge dieses Umstandes bereits seit zwei Jahren ihre weichen Wässer durch Zusatz von Salzen und zwar mit dem besten Erfolge. Diese künstlichen Wässer liefern im Winter nicht das gleich gute Resultat wie im Sommer, obwol sie immer in gleicher Weise bereitet werden. Die Ursache davon liegt in dem geringeren Auflösungsvermögen des Wassers bei abnehmender Temperatur. Für den Stofffabrikanten und besonders für den Färber sind aber die mit hartem Wasser ersponnenen Seiden nicht die vortheilhaftesten, denn solche Seiden nehmen des eingeschlossenen Kalkes wegen die Farbe weniger leicht an und werden streifig. —

Statistica über Seide. Nach einem Bericht des Vereins der Seidenhändler in Lyon wurden an Seidencocons gewonnen:

	1878 Kilogrm.	1879 Kilogrm.
in Frankreich	7,718,200	3,200,000
„ Italien	39,351,703	17,421,000
„ Spanien	830,000	500,000
„ der Levante im Gebiete		
von Brussa	1,125,000	900,000
„ Salonichi . . .	850,000	350,000
„ Syrien	—	2,392,795

Je nach Güte des Cocons sind 10 bis 16 Kilogrm. derselben zur Gewinnung von 1 Kilogrm. Seide nöthig. Der erhebliche Ausfall, den die Seidenernte auf den wichtigsten europäischen und kleinasiatischen Produktionsgebieten im Jahre 1879 zeigt, wird durch den Import von Seide aus Ostindien nicht ersetzt. Es wurden gewonnen:

	1876 Kilogrm.	1877 Kilogrm.	1878 Kilogrm.	1879 Kilogrm.
in Frankreich	155,000	872,000	608,000	255,000
„ Italien	993,000	1,506,000	2,666,000	1,276,000
„ Spanien	85,500	66,000	55,000	40,000
„ Brussa	105,000	75,000	85,000	67,000
„ Volo und Salonichi .	57,500	47,000	56,000	69,000
„ Syrien	117,500	140,000	165,000	171,000
Zusammen	1,513,500	2,706,000	3,635,000	1,878,000

Nach Europa wurden exportirt:

	1876 Kilogrm.	1877 Kilogrm.	1878 Kilogrm.	1879 Kilogrm.
von Calcutta	564,800	671,700	358,000	240,000
„ Shanghai (China) .	3,467,000	2,700,000	3,025,000	3,055,000
„ Canton (China) . .	1,180,000	957,000	938,000	1,050,000
„ Yokohama (Japan) .	1,061,000	1,101,000	925,000	1,000,000
Hauptsumme	7,786,300	8,135,700	8,881,000	7,223,000

Nach den Angaben der Lyoner Seidenhandelskammer wurden im Jahre 1878 an Rohseide producirt:

in Frankreich	608,000	Kilogrm.
„ Corsika und Algier	1,370	„
„ Italien	2,666,000	„
„ Spanien	55,000	„
„ Türkei	149,000	„
„ Syrien	165,000	„
„ Griechenland	10,000	„
„ Georgien, Persien und Korassan	200,000	„
„ China (Ausfuhr von Shanghai)	3,025,000	„
(Ausfuhr von Canton)	938,000	„
„ Japan (Ausfuhr von Yokohama)	925,000	„
„ Ostindien (Ausfuhr von Calcutta)	358,000	„
	9,100,370	Kilogrm.

Im Jahre 1875 betrug die Gesammtmenge 9,727,500 Kilogrm., 1876 8,146,650 Kilogrm., 1877 8,478,720 Kilogrm. In Italien war 1875 die Menge der erzeugten Rohseide 2,606,000 Kilogrm.; dieselbe sank im folgenden Jahre auf 993,000 Kilogrm. und stieg dann wieder im nächsten Jahre auf 1,506,000 Kilogrm.

Der Werth der auf den europäischen Markt gebrachten Rohseide wurde wie folgt geschätzt:

von	1873	1874	1875	1876	1877
	in Tausenden Kilogramm				
Frankreich	549	731	731	155	872
Corsika und Algerien	—	—	1	1	1
Italien	2336	2860	2606	993	1506
Spanien	130	132	115	86	66
Portugal	—	—	4	3	3
der Türkei	189	369	283	199	143
Syrien	150	171	136	118	140
Griechenland	18	13	16	16	11
Georgien, Persien, Korassan	317	400	310	310	310
China	3100	4197	4309	4481	3740
Japan	718	597	679	1061	1040
Ostindien	486	604	386	565	672
zusammen	7993	10074	9575	7987	8503

Farbstoffe, Färberei und Zeugdruck.

α) *Dem Pflanzen- und Thierreiche entstammende Farbstoffe.*

E. Schunck[1]) bringt einige Notizen über den Purpur der Alten[2]). Nachdem der Verf. die Arbeiten von Cole (1865) und Réaumur (1740), Dutrawal (1736) und Bancroft (1803) über diese aus mehreren Arten von Weichthieren darstellbare Farbe erwähnt, fasst er alles bisher Bekannte wie folgt zusammen. Die färbende Sekretion des Thieres gleicht dem Eiter und ist in einem kleinen, weiss-

1) E. Schunck, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1022 p. 285; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1358; Dingl. Journ. 233 p. 494; Chem. Centralbl. 1879 p. 616; Industrie-Blätter 1879 Nr. 36 p. 330.

2) Vergl. Lacaze-Duthiers, Jahresbericht 1860 p. 488 und de Negri, Jahresbericht 1876 p. 943. (Der Purpur und die Purpurfärberei der Alten sind in vollständiger Weise geschildert worden von Hugo Blümner, Technologie der Griechen und Römer 1875 Bd. I p. 224—238.)

lichen Gehäuse unter der Schaale nahe dem Kopfe enthalten. Wird ein Stück weissen Leinenzeuges mit diesem Stoffe getränkt und dem Sonnenlichte ausgesetzt, so geht das ursprüngliche Gelb durch Grün, Blau, in Purpur oder Scharlach über, unter gleichzeitiger Entbindung eines starken, an Knoblauch oder Asa foetida erinnernden Geruches. Tageslicht ist unerlässlich für das Zustandekommen dieser Farbenentwickelung; im Dunkeln kann die Sekretion Jahre lang unverändert aufbewahrt werden, und zwar unzersetzt, denn beim an's Lichtkommen tritt der Farbenwechsel sogleich ein. Der Vorgang steht in keiner Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft, denn die Farbenänderung findet auch in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre, ja sogar im Vacuum statt. Die Farbe wird weder von den Seifenalkalien noch von den meisten Säuren angegriffen: Chlor und Salpetersäure zerstören sie aber. Der Verf. hat mit *Purpura lapillus* experimentirt, welche er an der Küste von Hastings von Felsen zur Zeit der Ebbe einsammelte. Die blassgelbe Sekretion wird, wenn sie dem Lichte ausgesetzt wird, auch ohne auf Linnen aufgetragen zu sein, purpurfarben. Kochen ist ohne allen störenden Einfluss auf die Farbenwandlung. Der eigentliche Farbenerzeuger kann durch Alkohol und Aether aus den pulverisirten Gehäusen ausgezogen werden; die goldgelbe Lösung wird unter dem Einflusse des Lichtes purpurfarben und es fällt aus dieser schliesslich ein krystallinisch-körniges, purpurnes Pulver. Salzsäure zersetzt die Sekretion in nahezu derselben Weise wie das Sonnenlicht. Aus 400 Thieren erhielt der Verf. 7 Milligrm. des purpurnen Pulvers, das in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in siedendem Benzol und siedendem Eiessig in geringem Grade löslich, in kochendem Anilin ganz leicht löslich ist. Die letztere Lösung zeigt einen breiten Absorptionsstreifen zwischen *C* und *D*. Zwischen Uhrgläsern erwärmt, sublimiren Krystalle von metallischem Lustre, deren Ränder tief indigoblau gefärbt sind. Die Schwefelsäurelösung des Farbstoffes hat einen Absorptionsstreifen zwischen *D* und *E*. Nach Ansicht des Verf.'s deutet dies dahin, dass dieser Farbstoff, den er Punicin zu nennen vorschlägt, einem unbekannten Gliede der Indiggruppe angehört. — N. Franchimont[1]) stellte Untersuchungen an über den Farbstoff des Sandel- und des Caliaturholzes[2]). Derselbe ist von Sicherer dargestellt worden. Er konnte nicht krystallisirt erhalten werden; Schmelzpunkt 104—105°, leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, ätzenden und kohlensauren Alkalien, daraus durch Salzsäure, nicht durch Kohlensäure fällbar. Formel $C_{17}H_{16}O_6$. Mit Kali geschmolzen giebt er neben geringen Mengen eines sehr flüchtigen Körpers Essigsäure, Resorcin und (wahrscheinlich auch) Protocatechusäure und Pyrocatechin; mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150—180° erhitzt,

1) N. Franchimont, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 14; Chem. Centralbl. 1879 p. 232.

2) Vergl. die früheren Arbeiten von Weidel, Jahresbericht 1869 p. 559 und Cazeneuve, Jahresbericht 1874 p. 860.

Methylchlorid (1 Mol.) und einen Rückstand, der sich zum Theil in Alkohol löste. Der unlösliche Theil wurde nicht genauer erkannt, der lösliche Theil ergab nach dem Fällen durch Wasser die Formel $C_8H_{10}O_8$. Endlich enthielt die mit dem Farbstoffe erhitzte Salzsäure noch einen Körper, der mit Bromwasser glänzende Nädelchen (Schmelzpunkt 81°) gab, aber nicht genauer erkannt wurde. Bei der Oxydation des Farbstoffes mit Salpetersäure erhielt man Oxalsäure und einen bitteren Körper (Pikrinsäure oder Styphninsäure?); mit Kaliumpermanganat eine stark nach Vanille riechende Substanz, Oxalsäure und Essigsäure. Reduktionsmittel (nascirender Wasserstoff) waren ohne Wirkung auf den Farbstoff, Jodwasserstoff spaltete wie HCl Methyl ab und endlich entstand mit Essigsäureanhydrid bei 200° ein Acetylderivat. — Richard Meyer[1]) prüfte das Verhalten des Hämatoxylins bei der trocknen Destillation. Während das Brasilin nach E. Kopp[2]) bei der trocknen Destillation Resorcin liefert, wonach ersteres als ein Derivat des letzteren erscheint (vielleicht ein Succinin oder Isosuccinin desselben), so giebt Hämatoxylin ein Gemenge von Resorcin und Pyrogallol und ist vielleicht ein gemischtes Resorcin- und Pyrogallussäuresuccinin? —

C. Liebermann und O. Hörmann[3]) machen weitere Mittheilungen über die Farbstoffe und den Glycosidzucker der Gelbbeeren. Das Resultat dieser Untersuchungen, über welche die Verff. bereits früher[4]) eine kurze Mittheilung gegeben haben, lässt sich in Folgendem zusammenfassen: 1) Die Gelbbeeren und zwar sicher die von *Rhamnus infectorius* und *Rhamnus tinctoria* herstammenden, enthalten auch noch nach vieljährigem Liegen neben wenig freiem Farbstoff bis gegen 12 Proc. Farbstoffglycoside. 2) Das in Weingeist schwerer lösliche Glycosid ist stets Kane's Xanthorhamnin und entspricht der Formel $C_{48}H_{66}O_{29}$. Das löslichere Glycosid, Schützenberger's β-Rhamnegin, kann noch nicht als genügend festgestellt betrachtet werden. 3) Das Xanthorhamnin erleidet durch Säuren keine molekulare Umlagerung, wie Lefort angiebt, sondern spaltet sich dadurch in Rhamnetin und Isodulcit, dieselbe Zuckerart, welche auch bei der Spaltung des Quercitrins entsteht. Isodulcit ist auch in dem löslicheren Glycosid enthalten. 4) Dem Rhamnetin kommt, wie eine grössere Zahl von Abkömmlingen zeigt, die zuerst von Schützenberger aufgestellte Formel $C_{12}H_8O_3(OH)_2$ zu. 5) Xanthorhamnin und Rhamnetin sind mit Quercitrin und Quercetin nicht identisch. 6) Aus den wässrigen Gelbbeerenauskochungen fällt ein ursprünglich

---

1) Richard Meyer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1392; Chem. Centralbl. 1879 p. 598; Chem. Zeit. 1879 Nr. 33 p. 465.

2) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 760; 1876 p. 939.

3) C. Liebermann und O. Hörmann, Annal. der Chemie 196 p. 299; Chem. Centralbl. 1879 p. 423; Monit. scientif. 1879 Nr. 451 p. 743; Chemic. News 1879 XL Nr. 1026 p. 43.

4) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1034.

in den Gelbbeeren nicht präformirter Farbstoff, Lefort's Rhamnin, aus. Dasselbe entsteht durch die Wirkung eines Ferments auf eins der Glycoside und ist selbst noch ein Glycosid. Es ist, entgegen der Behauptung Lefort's, nicht mit Xanthorhamnin gleich zusammengesetzt, aber wol noch nicht rein dargestellt. — C. Liebermann und S. Hamburger[1]) suchten die Formel des Quercitrins und des Quercetins festzustellen. Zunächst geben die Verff. eine Zusammenstellung der Formeln, die verschiedene Autoren bis jetzt dem Quercitrin und dem daraus dargestellten Quercetin gegeben haben. Aus ihren Analysen leiten sie für jenes $C_{36}H_{38}O_{20}$, für dieses $C_{24}H_{16}O_{11}$ ab. Die Entstehung des letzten durch Spaltung würde dann der Gleichung

$$\underbrace{C_{36}H_{40}O_{20}}_{\text{Quercitrin}} + 3\,H_2O = \underbrace{2\,C_6H_{14}O_6}_{\text{Isodulcit}} + \underbrace{C_{24}H_{16}O_{11}}_{\text{Quercetin.}}$$

entsprechen. (Rigaud's abweichende Formeln und Gleichungen werden einer kritischen Besprechung unterworfen, ebenso Löwe's Ansicht, dass das Quercitrin nur ein Hydrat des Quercetins sei, berichtigt.) — Zur Auffindung der Constitution wurden folgende Derivate dargestellt: Acetylquercetin, $C_{24}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_2$, Dibromquercetin, $C_{24}H_{14}Br_2O_{11}$, Dibromacetylquercetin, $C_{24}H_{14}Br_2(C_2H_3O)_2O_{11}$, Quercetinnatrium, $C_{24}H_{14}Na_2O_{11}$, Tetrabromquercitrin, $C_{36}H_{34}Br_4O_{20}$ (welches letztere immer noch ein Glycosid ist, indem es mit Schwefelsäure Isodulcit und Tetrabromquercetin, $C_{24}H_{12}Br_4O_{11}$, giebt); Tetrabromdiacetylquercetin, $C_{24}H_{10}Br_4(C_2H_3O)_2O_{11}$, Quercitrinkalium, $C_{36}H_{36}K_2O_{20}$. Verff. leiten aus diesen Ergebnissen für Quercetin die Formel $C_{24}H_{14}O_9(OH)_2$ und für Quercitrin

$$C_{24}H_{14}O_9 < \begin{matrix} O-C_6H_{12}O_4 \\ O-C_6H_{12}O_4 \end{matrix} > O. —$$

Das Alkannin, Extrakt von Alkannawurzel, welches F. Wilhelmi[2]) (in Reudnitz-Leipzig) producirt[3]), ist neuerdings als vorzügliches Mittel zum Rothfärben von Holzpolituren empfohlen worden. Die Redaktion der Deutschen Möbelindustrie-Ztg. bemerkt dazu: „Das uns als Probe vorliegende polirte Bretchen von Lindenholz zeigt eine vom Zinnober ins Scharlachroth übergehende Farbe und einen sehr intensiven Glanz, und, was die Hauptsache ist, die Textur und der Charakter der Holzart ist nicht verdeckt. Wir bezweifeln indessen, dass die Rothpolitur, welche sich durch einen geringen Zusatz von Alkannin zur Schellackpolitur herstellen lässt, in der Möbelindustrie eine Verwendung finden wird, jedoch würden wir die Verwendung des Alkannin da angebracht finden, wo die Möbeltischlerei sich durch einen spiri-

1) C. Liebermann und S. Hamburger, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1178; Dingl. Journ. 233 p. 176; Chem. Centralbl. 1879 p. 485.

2) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 207; Industrie-Blätter 1879 Nr. 18 p. 158.

3) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 650.

tuösen Auszug der Alkannawurzel zu dem Zwecke zu helfen sucht, die Naturfarbe gewisser Holzarten, wie z. B. Mahagoni, Nussbaum durch Zusatz des Auszuges zur Politur mehr Lüster zu ertheilen. Es ist einleuchtend, dass durch Zusätze anderer Farbstoffe zur Rothpolitur sich jede beliebige Nuance herstellen lässt." —

Edw. Schunck[1]) untersuchte den Indig aus *Polygonum tinctorium* und *Bletia Tankervillae.* Was die erstere Pflanze betrifft, so ist dieselbe seit langer Zeit den Chinesen als Indigrohstoff bekannt, wie Stanislas Julien[2]) berichtet. Sie kennen sie unter dem Namen Lân und die indigreichste als Tscha-Lân. Nach Europa wurde sie im Verlaufe des 18. Jahrhunderts importirt und diente vielfach als Gegenstand eingehender Untersuchungen seitens französischer Botaniker und Chemiker. Insbesondere waren es Turpin, Joly, Baudrimont, Pelletier, Robiquet und Andere, die sich mit dem Gegenstand beschäftigten. Man glaubte die Pflanze mit Vortheil in Frankreich cultiviren zu können; doch blieben die Versuche erfolglos und geriethen in Vergessenheit. Der von den Pariser Hortikulturisten Vilmorin, Andrieux & Co. bezogene Samen der Pflanze entwickelte sich, in ein Warmbeet eingepflanzt, sehr rasch zu üppig vegetirenden Pflanzen, die während des Sommers auch im Freien vortrefflich gediehen, doch dem Frost schon erlagen, bevor sie zur Samenreife gekommen waren. Nur die wenigen, unter Glas geschützten Exemplare kamen zur Samenreife. Es sind insbesondere die Blätter als der Sitz des Farbstoffes anzusehen. Sie sind von beträchtlicher Grösse, oval und glänzend, verrathen aber abgesehen von dem Chlorophyllgehalt durch nichts die Anwesenheit eines besonderen Farbstoffes. Nur an einzelnen, durch Insekten verletzten bemerkt man blaue Flecke. Zerschneidet man jedoch nur wenige Blätter in Stücke, zerreibt sie dann mit etwas Wasser im Mörser zu einer dünnen Paste, filtrirt und presst aus, so erhält man eine trübgrüne Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Bleizuckerlösung, sämmtliches Chlorophyll, Pflanzeneiweiss und andere suspendirte Substanzen abscheidet. Mischt man nun das nun klar zu gewinnende, gelbliche Filtrat mit Schwefel- oder Salzsäure, so scheidet sich nach wenigen Stunden bereits eine im Verhältniss zu den Farbmengen der Waidblätter ganz erhebliche Menge von leidlich reinem Indigblau ab. Die Isolirung des Farbstoffes aus *Polygonum tinctorium* erheischt wie bei der *Isatis tinctoria* die Vermeidung jeder Temperaturerhöhung bei der Verdampfung der angewandten Lösungsmittel. Aber selbst bei Innehaltung dieser Vorsichtsmaassregeln ist der Erfolg keineswegs gewiss. Zunächst wurde das bei der Gewinnung von Indican aus *Isatis tinctoria* befolgte Verfahren in Anwendung gebracht. Die Blätter trocknete man in einem mässig erwärmten Ofen und

1) Ed. Schunck, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1008 p. 119; 1009 p. 129; 1010 p. 143; Monit. scientif. 1879 Nr. 448 p. 443; Muster-Zeit. 1879 Nr. 21 p. 166; 22 p. 173; 23 p. 181; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 162.

2) Compt. rend. VII p. 703.

pulverisirte sie dann in noch warmem Zustand. Von dem erhaltenen Pulver von der Farbe des frischen Heus schied man mit Hülfe eines Haarsiebs die holzigen Theile des Blattes und extrahirte in einem Percolator mit Alkohol. Die grüne alkoholische Lösung verdampfte man in einer flachen Zinnschale unter Mitwirkung eines über die Oberfläche geführten Luftstroms, wobei Chlorophyll und Fettkörper sich abschieden. Das Filtrat wurde dann mit Aether behandelt, der schliesslich bei seiner Verdampfung den aufgenommenen Körper als gelben Syrup zurückliess. Es ist dies der indigbildende Körper. Doch soll folgendes Verfahren rascher zum Ziel führen: Das alkoholische Extrakt der trockenen Blätter wird eingedampft, der hier wässerige Rückstand mit einer Lösung von Bleizucker versetzt, man filtrirt nun von dem entstehenden schmutzig gelben, hauptsächlich Chlorophyll enthaltenden Bleiniederschlag ab, versetzt dann das klare gelbliche Filtrat mit basischem Bleiacetat, filtrirt nochmals von dem entstehenden gelben Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und dann mit Alkohol aus, mengt dann den Niederschlag mit absolutem Alkohol und zersetzt ihn durch einen eingeleiteten Strom von Kohlensäure. Nachdem das Gas einige Zeit eingewirkt, filtrirt man die gelbgewordene Flüssigkeit von dem Bleicarbonat ab und dampft sie bei gewöhnlicher Temperatur ein. Den Abdampfrückstand behandelt man mit Wasser, wobei ein unlöslicher Theil zurückbleibt, filtrirt von diesem ab, fällt dann aus der Lösung das darin vorhandene Blei mit Schwefelwasserstoff aus, filtrirt und dampft nochmals bis zu einem syrupösen Rückstand ein, der dann wie zuvor mit Aether behandelt wird. Es scheint der so erhaltene Körper nach seinen qualitativen Reaktionen mit der aus *Isatis tinctoria* gewonnenen indigliefernden Substanz identisch zu sein. Der gelbe, nicht krystallisationsfähige Syrup löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, zeigt in Wasser eine mehr oder weniger saure Reaktion, wird auf Zusatz von Alkali tiefgelb und giebt mit basischem Bleiacetat einen hellgelben Niederschlag. Seine wässerige Lösung scheidet mit etwas Schwefel- oder Salzsäure gemengt an der Oberfläche und am Boden nach einiger Zeit eine dünne Haut von Indigblau ab. Das Filtrat zeigt dann mit alkoholischer Kupferlösung geprüft, die Dextrosereaktion. Steht dagegen die wässerige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit an der Luft, oder wird sie einige Zeit zum Sieden erhitzt oder mit Aetzkali versetzt, so resultirt nach Zusatz von Säure kein Indigblau mehr, ganz wie beim Indican aus *Isatis tinctoria.* Wenn eine sehr grosse Quantität der wässerigen Lösung dieser Substanz mit Säure gemischt wird, so wird gleichfalls ein Theil derselben zerstört, er liefert kein Indigblau, sondern Indigrubin, Indigfulvin und andere Produkte. Der Niederschlag, welcher in diesem Falle fast schwarz ist, wird nach der Filtration und dem Auswaschen zuerst mit kaustischem Alkali und dann mit Alkohol behandelt, zur Entfernung von Indigfulvin sowol, wie auch der harzigen Substanzen. Durch Behandeln des Rückstands mit kochendem Alkohol löst sich das Indigrubin, das

aus dieser Lösung nach mehreren Krystallisationen in schönen dunkelrothen Nadeln zu erhalten ist. Der zurückbleibende Theil stellt Indigblau dar, welches zu seiner völligen Reinigung nur noch der Lösung und Auskrystallisation aus kochendem Anilin bedarf. Verf. glaubt, dass die indigliefernde Substanz innerhalb der Zellen der Pflanze während der letzten Stadien der Entwicklung eine ähnliche Zersetzung erleidet, denn es zeigte sich, dass Blätter, die der Pflanze kurz vor Entwicklung der Blüthe entnommen waren, ein Indican lieferten, welches bei weitem weniger Indigblau und dagegen mehr Indigrubin und andere Produkte enthielt, als das aus jüngeren Blättern gewonnene Indican. Bezüglich des Ursprungs des Farbstoffs in den einzelnen Theilen der Pflanze kommt der Verf. auf Grund einer Reihe in verschiedener Weise bewirkten mechanischen Verletzungen einzelner Theile der Pflanze, durch die der Farbstoff als solcher nach einiger Zeit sichtbar wird, zu folgenden Schlüssen. 1) Es scheint der Farbstoff in den Parenchymen des Pflanzenblattes enthalten zu sein, wogegen der Stiel und seine innerhalb des Blattes verzweigten fibrosen Fortsetzungen vollkommen farbstofffrei sind. Es sind selbst die den genannten Holzgefässen am nächsten liegenden Parenchymzellen weniger als die weiter abliegenden gefärbt. Auch die Cuticularzellen des Blattes enthalten keinen Farbstoff. 2) Die aus der Spitze eines Zweiges hervorgetretenen jüngsten Blätter enthalten mehr Farbstoff als die älteren und tiefer sitzenden und es hat den Anschein, als ob in den ältern und jüngern Blättern im ganzen gleichviel Farbstoff enthalten, der in den letzteren jedoch auf eine kleinere Fläche zusammengedrängt ist. 3) Es sind, wie die mikroskopische Untersuchung lehrt, die Umhüllungsmassen der Parenchymzellen selbst von Farbstoff frei, während die von der Zelle umschlossene Parenchymmasse bald viel, bald weniger, zuweilen gar keinen Farbstoff enthalten kann.

In der *Bletia Tankervillae* ist die Anwesenheit eines blauen Farbstoffes in dieser und anderen den Orchideen angehörigen Pflanzen, wie in der *Calanthe veratrifolia* zuerst von C. Marquart und später von Crace-Calvert beobachtet worden. Die genannten Forscher fanden, dass die bei dem Verwelken der Blüthen an den weissen Petalen derselben auftretende Bläuung in einer Bildung von Indigo begründet war. Um nun die dem Indican etwa entsprechende Muttersubstanz des Indig aus diesen Pflanzen zu gewinnen, zerdrückt man die abgeschnittenen Blätter der Pflanze zwischen Steinen unter Zuhülfenahme von Wasser zu einem gleichmässigen Brei, presst dann zwischen Leinen die schmutzig grüne Flüssigkeit ab, erhitzt dieselbe bis nahe zum Sieden, filtrirt von dem gebildeten dunkelgrünen Coagulum ab und vermischt das schwach saure scharf riechende gelbliche Filtrat mit Schwefel- oder Salzsäure, wodurch sich nach einiger Zeit tief gefärbte Flocken eines Gemisches von Indigblau und einer Substanz abscheiden, die in kochendem Alkohol sich mit purpurrother Farbe löst und wahrscheinlich aus Indigrubin besteht. In dem Filtrat lässt sich dann durch die

gewöhnlichen Mittel das Vorhandensein von Glycose erkennen, während dieselbe vor der Behandlung der Flüssigkeit mit Säure nicht nachzuweisen ist. Es sind dies Reaktionen, welche die Anwesenheit eines dem Indican ähnlichen oder vielleicht mit demselben identischen Glycosides in der Pflanze darthun. Es zersetzt sich dieses Glycosid wie das Indican beim Kochen mit wässerigen Alkalien und liefert bei der nachherigen Behandlung mit Schwefelsäure braune, nur noch wenig Indigo enthaltende Flocken, in deren Filtrat keine Dextrose mehr nachzuweisen ist. Man kann die graduelle Bildung des Indigblaues bei den Blättern dieser Pflanze ebenso, wie bei denen des *Polygonum tinctorium* dadurch nachweisen, dass man deren untere Enden unmittelbar nachdem sie abgeschnitten sind, in verdünnte Salzsäure eintaucht und sie dann während mehrerer Tage der Einwirkung der Luft aussetzt, wodurch das Blatt, in dem Maasse, wie die Säure in ihm aufsteigt, sich entfärbt. Entzieht man dann dem entfärbten Theil das Chlorophyll durch Eintauchen in kochenden Alkohol, so erscheint es blau. Die zur Gewinnung frischer Blätter der *Indigofera tinctoria* angestellten Züchtungsversuche dieser Pflanze misslangen, daher deren Prüfung auf ihren Inhalt an fraglichem Glycosid nicht vorgenommen werden konnte, denn in alten Blättern ist dasselbe längst zersetzt. Doch sollen nach den Untersuchungen eines Indigpflanzers Michéa auch die in Indien wild wachsenden Indigoferaarten ein dem Indican der *Isatis tinctoria* vollkommen ähnliches Glycosid enthalten, welches wie es scheint in allen Indigo liefernden Pflanzen vorkommt, indess sind nach den Untersuchungen des Verf. folgende Pflanzen, von denen man bisher geglaubt hat, dass sie Indigo enthielten, frei von diesem Glycosid und enthalten auch keinen dem Indigo ähnlichen Farbstoff, es sind: *Galega officinalis*, *Hedysarum onobrychis*, *Polygonum fagopyrum*, *Polygonum Persicaria*. *Rhinanthus crista-Galli*, *Sophora japonica*, *Spilanthes oleracea*. —

Ad. Baeyer[1]) stellte Indigblau aus Isatinchlorid nach zwei Methoden dar, nämlich a) indem man Isatinchlorid in Eisessig, der mit etwas Zinkstaub versetzt ist, einträgt; b) indem man Isatinchlorid mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig übergiesst. Unter starker Jodausscheidung geht das Chlorid in Indigblau über[2]). —

Die Synthese des Indigblau[3]), von dem Benzylchlorür ausgehend, hat folgende Stadien durchzumachen:

1) Benzylchlorür $C_6H_5.CH_2Cl$;

2) Benzylcyanür (Phenylacetonitril, Tropaeolum-Oel) $C_6H_5.CH_2.CN$, erhalten durch Erhitzen des Benzylchlorürs mit Cyankalium und Alkohol:

---

1) Ad. Baeyer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 456; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 168; Chem. Centralbl. 1879 p. 342.

2) Bezüglich der übrigen, auf Indigo sich beziehenden Arbeiten Baeyer's aus dem Jahre 1879 sei auf die Literatur verwiesen. Vergl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1309 und 1600; Chem. Industrie 1880 Nr. 1 p. 40; Chem. Centralbl. 1879 p. 568. Vergl. ferner E. Baumann und Ferd. Tiemann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1098, 1192; Chem. Zeit. 1879 Nr. 26 p. 349; Chem. Centralbl. 1879 p. 550.

3) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1035.

3) Phenylessigsäure $C_6H_5 . CH_2 . CO . OH = C_8H_8O_2$, dargestellt durch Verseifen des Benzylcyanürs mit Na(OH);

4) Oxindol $C_{16}H_{14}N_2O_2$, aus der Phenylessigsäure erhalten;

5) Isatin $C_{16}H_{10}N_2O_4$, durch Oxydation des Oxindols dargestellt ($C_{16}H_{14}N_2O_2 + 4O = C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2H_2O$);

6) Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$, aus dem Isatin durch Reduktion erhalten ($C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$). —

L. Claisen und J. Shadwell[1]) führten die Synthese des Isatins aus, indem sie Orthonitrobenzoylchlorid durch Cyansilber in Orthonitrobenzoylchlorid, letzteres dann in Orthonitrophenylglyoxylsäureamid überführten, aus letzterem die Kaliumverbindung der Orthonitrophenylglyoxylsäure darstellten, diese Verbindung durch mit überschüssigen Kali versetzte Eisenvitriollösung zu isatinsaurem Salz reducirten und aus der Lösung durch überschüssige Salzsäure Isatin fällten. — E. Schunck[2]) macht darauf aufmerksam, dass das Indigopurpurin, in neuerer Zeit von Ad. Baeyer erhalten und untersucht, schon von ihm 1856 dargestellt und Indigrubin genannt worden ist. Er ist für Ausmerzung des Namens Indigopurpurin und Wiederaufnahme der älteren Bezeichnung. — E. Giraud[3]) theilt die Resultate seiner Arbeiten über einige Derivate des Indigotins mit. —

β) *Theerfarben.*

1. **Kohlentheer und seine Bestandtheile.** Zur Verarbeitung des Steinkohlentheers schrieb C. Vincent[4]) auf Veranlassung der Pariser Ausstellung eine längere Abhandlung[5]), aus der wir Nachstehendes entnehmen. Die Produktion Englands an Theer erreicht jährlich die Höhe von nahezu 130,000 Tonnen; die Jahresproduktion Frankreichs 35,000 Tonnen, von denen die *Compagnie Parisienne* allein 25,000 Tonnen erzeugt. Belgien producirt 10,000 Tonnen Theer. Es werden bei der Fabrikation des Gases die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kohle in der Weise zersetzt, dass sie Anlass zur Entstehung von Cyan- und Ammoniakverbindungen geben, die, gemischt mit Wasserdampf, zugleich mit den Theerdämpfen sich verdichten, und zwar findet sich das Ammoniak des Condensationswassers in Verbindung mit Kohlensäure, Essigsäure, Schwefelwasserstoff und Sulfocyanwasserstoff. Durch die Bearbeitung dieses Ammoniakwassers erzielt die Pariser Gasgesellschaft jährlich 400,000 Kilogrm. Ammonsulfat. Um nun den Theer der Destillation unterwerfen zu können, hat man zunächst das Ammoniakwasser sich abscheiden zu

---

1) L. Claisen und J. Shadwell, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 351.

2) E. Schunck, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1020 p. 262.

3) E. Giraud, Monit. scientif. 1879 Nr. 452 p. 899.

4) C. Vincent, Annal. industr. 1879 p. 170; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 164.

5) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1041.

lassen, was man in grossen schmiedeeisernen Reservoirs erzielt und zwar unter gleichzeitiger Erwärmung der ganzen Masse durch eingelegte Dampfschlangen bis auf etwa 60°. Doch ist diese Erwärmung bei der Verarbeitung grosser Theerquantitäten nicht nothwendig, weil der in solchen Fällen sich ansammelnde Theer eine genügend hohe Temperatur bewahrt, um die Scheidung von Wasser eingehen zu können. Die Destillation des entwässerten Theers bewirkt man entweder in schmiedeeisernen Gefässen oder aber in gusseisernen, doch dürfen in diesem Falle deren Dimensionen nicht allzu gross gewählt werden, weil in Folge ungleicher Wandstärken des Gefässes bei eintretender Temperaturerhöhung ein Zerspringen zu befürchten ist. Man zieht jetzt im allgemeinen schmiedeeiserne, durch ein Steingewölbe gegen Ueberhitzung geschützte Gefässe vor, deren Form jedoch in der mannigfachsten Weise wechselt. Bald sind es stehende, vorherrschend nach der Höhe sich ausdehnende Cylinder mit gewölbter Decke, bald niedere, aber sehr weite cylindrische Gefässe mit ebenfalls gewölbter Decke, besonders häufig in England zu finden, bald endlich, wie meistens in Frankreich, in der Horizontalen sich ausdehnende cylindrische Gefässe mit ebenem oder nach innen gewölbtem Boden. Der Inhalt variirt von 200 Kilogrm. bis zu 25 und selbst 30 Tonnen. Kessel von der letzteren Form wendet die *Compagnie Parisienne* an und zwar legt man sie derartig über ein Gewölbe, dass die Feuergase nur in der zweiten Etage der Kanäle, mit dem Kesselblech in Contakt kommen, sodass nach Beendigung der Destillation das Niveau des zurückbleibenden Asphaltes immer noch über der Decke dieser unteren, den Boden und die Seitenwände theilweise umziehenden Feuerkanäle liegt; man vermeidet so jede Ueberhitzung des Kesselblechs. An dem dem Feuer entgegengesetzten Ende des Kessels befinden sich zwei an der gewölbten Bodendecke angebrachte, mit Hähnen versehene Entleerungsröhren. Die bei der Destillation entwickelten Theerdämpfe treten in Kühlröhren ein, die entweder aus Schmiedeeisen, Gusseisen oder aus Blei hergestellt sind und ein von kaltem Wasser durchflossenes Kühlgefäss durchziehen. Bei langsam zu beginnender Temperatursteigerung des Kessels gehen zunächst ammoniakalische Produkte und entzündbare Gase über, es folgen Ammoniakwasser und ein obenauf schwimmendes Oel, die Naphtaessenz. Die Wassermenge vermindert sich allmälig und die Oelmenge steigt. Bis 200° gehen leichte Oele über, die 2—6 Proc. des angewandten Theers darstellen können. Zuweilen scheidet man jetzt schon die vor und nach 150° übergehenden Produkte, von denen erstere mit einem specifischen Gewicht von 0,78—0,85 (25—27° Cartier) als leichte Essenzen bezeichnet werden. Die letzteren, von 150—200° destillirenden Produkte besitzen eine Dichte von 0,83—0,89 und zeigen 15° Cartier. Von 200° ab muss die Destillationstemperatur soweit gesteigert werden, dass die Kühlröhren soweit sich erwärmen, um einem Erstarren des nun mit den schwereren Oelen in reichlicher Menge überdestillirenden Naphtalins vorbeugen

zu können. Diese Oele zeigen im allgemeinen eine Dichte von 5° B. Es sind insbesondere die zuletzt übergehenden Quantitäten schwerer als Wasser. Sie enthalten Anthracen und werden mit Rücksicht hierauf gesondert gesammelt. Im allgemeinen verliert der Theer bei dieser Destillation 30—40 Proc. seines Gewichtes, wobei ein sogenannter fetter Asphalt zurückbleibt. Destillirt man weiter bis auf eine Gewichtsverminderung von 40—50 Proc., so resultirt trockner Asphalt. Man lässt nun nach beendigter Destillation den noch heissen Asphalt entweder in eine gemauerte, überwölbte und mit eisernen Thüren versehene Kammer abfliessen, oder aber in ein ganz aus Eisenblech hergestelltes Gefäss, worin er eine vorläufige Abkühlung erfährt um dann nach einigen Stunden ohne Dampfentwickelung oder Entzündungsgefahr in Gräben abfliessen und erstarren zu können. Bei der *Compagnie Parisienne* tritt der Destillationsrückstand (etwa 65 Proc. des Theers betragend) in geschlossene Eisenblechgefässe über, um von diesem nach einer sechsstündigen Abkühlung bis auf 200° in eine grosse, mit Eisenblech ausgeschlagene Cisterne überzufliessen, die den Inhalt einer ganzen Reihe von Destillationsgefässen zu fassen vermag; von hier aus fliesst die Masse unter einer an der Luft schon erkalteten Decke, nach einem gemauerten und gepflasterten sehr grossen Asphaltbecken ab, wo der Asphalt nach achttägiger Kühlung mit Hülfe von Hacken ausgebrochen wird. Handelt es sich um Gewinnung von möglichst viel anthracenhaltigen Oelen, so führt man die Destillation bis zur Bildung von trockenem, mageren Asphalt, dessen anderweite Verwendung jedoch wegen seiner sehr hohen Schmelztemperatur eine sehr beschränkte ist; doch hat man versucht, diese Masse für die Briquettesfabrikation noch brauchbar zu machen, um sie noch in geschmolzenem Zustand mit rohem Naphtalin, schweren Oelen, denen das Anthracen entzogen worden, oder auch mit Theer, der keine leichten Oele mehr enthält, zu mengen. Man erhält so den „*wiederbelebten*“ Asphalt. In Blangy, woselbst man diesen Process im grossen Maassstabe durchführt, pflegt man den trockenen Asphalt mit 10 bis 20 Proc. Theer zu mischen. Das Produkt wird verwandt zur Briquettesfabrikation, für Asphalttrottoirs und funktionirt als wesentlicher Bestandtheil eines in der chemischen Grossindustrie vielfach angewandten Kittes. Zur Weiterbehandlung der leichten rektificirten Oele mischt man dieselben in der Kälte mit 5 Proc. englischer Schwefelsäure, wodurch die Stickstoffbasen und gewisse Kohlenwasserstoffe aufgenommen werden. Nach Beseitigung der Säuren wäscht man dieselben mit etwa 2—3 Proc. Natronlauge bei 36°; sie nimmt die Phenole auf. Es folgt nun die Rektifikation des gereinigten Oeles am besten mit Hülfe von Dampf. Unterhalb 80° gehen die flüchtigsten Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff und Cyanmethyl etc. über, ein Gemisch, welches man gesondert auffängt. Von 80° ab destillirt das sogenannte Handelsbenzol, welches sich zusammensetzt aus Benzol, Toluol und deren Homologen. Es kommen

diese Produkte in den Handel als 30, 60 und 90 Proc. Benzol, d. h. als Kohlenwasserstoffgemische, die bezüglich 30, 60 und 90 Proc. unter 100° überdestilliren lassen. Diese Produkte sind es, die hauptsächlich der Anilinfabrikation dienen. Die höher siedenden, minder werthvollen Kohlenwasserstoffe dienen als Lösungsmittel für Fette. Zur Scheidung des Benzols vom Toluol und den niedriger siedenden Produkten dient der Coupier'sche Destillationsapparat. Die nun folgenden kurzen Andeutungen über die Verarbeitung von reinem Benzol und Toluol zu Anilin, Methylanilin, Resorcin etc. mögen, da sie nichts neues enthalten, hier übergangen werden. Auch die sogenannten „mittleren", schwereren Oele, die wenn sie unter 180° sieden, als Lösungsmittel für Fette und Harze dienen, werden durch Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge gereinigt. Die über 180° siedenden Oele fügt man den schwereren naphtalinhaltigen Oelen bei. Aus den schweren, naphtalinhaltigen Oelen lässt man zunächst das Naphtalin so weit als möglich auskrystallisiren und behandelt dann das Oel mit Schwefelsäure und Natronlauge, wodurch ihm eine erhebliche Menge von Stickstoffbasen und Phenolen entzogen wird. Hieran schliesst sich zur Entfernung der schwefelhaltigen Produkte des Oels eine Behandlung desselben mit Eisenvitriol und endlich eine Rektifikation. Die hierbei unter 200° überdestillirenden Oele vereinigt man mit den mittleren Oelen. Zwischen 200 und 230° geht hauptsächlich Naphtalin über. Bei noch höherer Temperatur endlich werden Schmieröle und schliesslich die an Anthracen sehr reichen Oele gewonnen. Die vom Naphtalin geschiedenen rohen Naphtalinöle werden verwandt zum Tränken von Eisenbahnschwellen, zur Erzeugung von Kienruss und fanden in Paris während der Belagerung in ausgedehnterem Maasse Verwendung zum Heizen von Dampfkesseln. Um der Natronlauge, welche zum Reinigen dieser schweren Oele gedient hat, die von ihr reichlich aufgenommenen Phenolmengen zu entziehen, versetzt man dieselbe zunächst mit heissem Wasser, wodurch die aufgelösten Kohlenwasserstoffe ausgeschieden und getrennt werden können. Aus der bleibenden wässerigen Lösung sind die Phenole dann durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure abzuscheiden. Nachdem sie in Wasser gewaschen und im heissen Luftstrom getrocknet, erhält man aus ihnen durch Destillation nach dem bekannten weiteren Reinigungsverfahren krystallisirtes Phenol. Zur Reinigung des Rohnaphtalins unterwirft man dasselbe zunächst einer Pressung, einer Behandlung mit Natronlauge und schliesslich einer Behandlung mit 10 Proc. schwacher Schwefelsäure. Durch Destillation dieses Produktes wird dann reines Naphtalin erhalten. Die Abscheidung des Anthracens aus den schweren Oelen bewirkt man zunächst mit Hülfe einer Filterpresse. Die so gewonnene noch weiche Anthracenmasse wird durch weitere Behandlung in einer hydraulischen Presse, deren Platten auf 30—40° erhitzt sind, möglichst vollständig vom anhaftenden Oel befreit, so dass Presskuchen resultiren, die zu 50° aus reinem Anthracen bestehen. Die hierbei ablaufenden, noch stark

anthracenhaltigen Pressöle werden von neuem auf Anthracen verarbeitet. Zur weiteren Reinigung des erhaltenen 50procentigen Rohanthracens behandelt man dasselbe behufs vollständiger Beseitigung der schweren Oele und anderer fester Kohlenwasserstoffe entweder mit leichten Theerölen, oder mit Petroleumäther. Die nun folgende, kurz skizzirte Verarbeitung des Anthracens zu Alizarin enthält nur bekannte Dinge. —

Aus einem ausführlichen Berichte über die chemische Industrie auf der Gewerbeausstellung in Berlin 1879 [1]) reproduciren wir den auf die Theerindustrie sich beziehenden Theil. Diese Industrie war durch zwei Firmen in hervorragender Weise auf der Ausstellung repräsentirt, durch Julius Rütgers, Holzimprägnirungs- und Theerproduktengeschäft, und die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation. Das erstere Etablissement betreibt im grossartigsten Maassstab die Reindarstellung aller verwerthbaren Bestandtheile des als Nebenprodukt der Leuchtgasfabrikation gewonnenen Steinkohlentheers. An Ausdehnung wird es nur von zwei bis drei derartigen Fabriken in England und einer in Paris übertroffen, die Leistungsfähigkeit der Anlage ist den ausländischen Fabriken darin überlegen, dass alle Produkte bis zur vollkommenen Reinheit dargestellt werden. Die Anwendung des früher werthlosen Steinkohlentheers beschränkte sich bekanntlich lange Zeit auf die Imprägnirung des Holzes, namentlich der Eisenbahnschwellen und Telegraphenstangen, als Schutz gegen die Fäulniss. Erst im Beginn der 60er Jahre mit dem Aufblühen der Anilinfarbenindustrie erhielt der Steinkohlentheer eine ungeahnte industrielle Bedeutung. Als die erste grössere Fabrik in Deutschland wurde diejenige in Erkner zur Destillation des Theers der Berliner Gasanstalten 1860 von J. Rütgers in Betrieb gesetzt, 1861 wurde die Fabrik in Niederau zur Verarbeitung des Theers von Dresden und Leipzig, 1862 zur Verarbeitung des Wiener Theers eine Fabrik zu Kattowitz in Oberschlesien gegründet, 1869 die vierte in Angern bei Wien, nach deren Erbauung der Betrieb der Kattowitzer Fabrik eingestellt wurde. Die Produkte, welche in diesen Etablissements aus dem Steinkohlentheer jetzt isolirt werden, sind: Benzol, Toluol und Xylol für die Anilinfarbenindustrie, Naphtalin zur Herstellung der Phtalsäure und Naphtalinfarbstoffe, Carbolsäure und Kresol zur Desinfektion, Anthracen bis zu 75 Proc. Anthracengehalt für die Alizarinindustrie, endlich das schwere Oel für Holzimprägnirung und Pech zur Bereitung von künstlichem Asphalt und künstlicher Stückkohle. Das nicht für Desinfektionszwecke verwendete Kresol wird dem schweren Oel zur Holzimprägnirung zugegeben. Aus 100 Kilogrm. Theer der Berliner städtischen Gasanstalten werden durchschnittlich gewonnen:

---

1) Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 282.

1) Benzol und Toluol zur Anilinfabrikation . .	0,80	Kilogrm.
2) die übrigen wasserhellen Oele	0,60	„
3) krystallisirte Carbolsäure	0,20	„
4) Kresol etc. zur Desinfektion	0,30	„
5) Naphtalin	3,70	„
6) Anthracen (rein)	0,20	„
7) schweres Oel zur Holzimprägnirung	24,00	„
8) Steinkohlenpech zu Asphalt und Briquettes .	55,00	„
9) Wasser und Verlust	15,20	„
	100,00	Kilogrm.

Bei der Gasfabrikation werden als Nebenprodukt im Durchschnitt 5 Proc. Theer erhalten. In den verschiedenen städtischen Gasanstalten Berlins werden jährlich ca. 300 Millionen Kilogrm. Kohlen destillirt, demnach ca. 15 Millionen Kilogrm. Theer gewonnen. Für die Qualität des Theers ist hauptsächlich der Ursprung der Kohlen maassgebend. Von den deutschen Kohlensorten geben die oberschlesischen den besten Theer, während die westfälische Gaskohle nur einen geringwerthigen Theer liefert. Die geringeren Theersorten finden vielfach zur Theerpappenfabrikation Verwendung. —

Wernecke[1]) (in Trebnitz) nahm auf eine verbesserte Methode und Apparat zur Herstellung von Theer ein Patent (E. P. Nr. 2389). Da augenblicklich trotz mancher Verbesserungen noch 30—40 Proc. des durch Analyse in dem Rohmatrial nachgewiesenen Theers dadurch verloren gehen, dass die Theergase vor ihrer Ankunft in der Destillirblase einer zu hohen Temperatur ausgesetzt sind und dadurch theilweise verbrennen, sucht Erfinder diese Schwierigkeiten durch einen besonders construirten Apparat zu umgehen. — Al. Adler[2]) (in Breslau) macht Mittheilungen über die Rückstände der Rektifikation der Destillation des Braunkohlentheers und über einige neue Derivate des Chrysens. Bei der Destillation des Theers setzt sich ein Sublimat an, welches zu 78 Proc. aus Chrysen $C_{18}H_{12}$ besteht. Das daraus dargestellte Chrysochinon hat die Formel $C_{18}H_{10}O_2$. — H. Weidel und G. L. Ciamician[3]) suchten die Bestandtheile des animalischen Theers zu ermitteln. Es fanden sich darin als nichtbasische Bestandtheile: die Nitrile der Butter-, Valerian-, Capron-, Caprin-, Palmitin- und Stearinsäure, ferner Pyrrol, Homopyrrol und Dimethylpyrrol und Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_9H_{14}, $C_{10}H_{16}$ (isomer mit Terpentinöl), $C_{11}H_{18}$ enthält, welche sämmtlich bei der Oxydation Isophtalsäure liefern. In untergeordneter Menge treten auf: Phenol, Toluol, Aethylbenzol und Naphtalin. Von den angeführten Bestandtheilen nehmen Homopyrrol, $C_4H_4(CH_3)N$, und Dimethylpyrrol, $C_4H_3(CH_3)_2N$, ein besonderes

1) Wernecke, Chem. Zeit. 1879 Nr. 28 p. 383.
2) Al. Adler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1889; Dingl. Journ. 235 p. 247.
3) H. Weidel und G. L. Ciamician, Wien. Anzeig. 1879 p. 223; Chem. Zeit. 1879 Nr. 46 p. 684; Chem. Centralbl. 1879 p. 806.

Interesse für sich in Anspruch, da sie als Homologe des gewöhnlichen Pyrrols (C_4H_5N) erkannt wurden. Die Verff. zeigen durch direkte Versuche, dass die Pyrrole im Thiertheer ausschliesslich aus der Leimsubstanz hervorgehen, während die Nitrile durch die Einwirkung von Ammoniak auf Fettsäuren gebildet werden. — G. v. Becchi[1]) bestimmte die Löslichkeitsverhältnisse einiger Theerbestandtheile:

	100 Theile Toluol lösen		100 Thle. abs. Alkohol lösen	
	in der Kälte	bei 100°	in der Kälte	beim Sieden
Naphtalin	31,94 Th. (16,5°)	in allen Verhältnissen	5,29 Th. (15°)	in allen Verhältnissen
Anthracen	0,92 „ (16,5°)	12,94 Thle.	0,076 „ (16°)	0,83 Thle.
Phenanthren	33,02 „ (16,5°)	in allen Verhältnissen	2,62 „ (16°)	10,08 „
Pyren	16,54 „ (18°)	sehr löslich	1,37 „ (16°)	3,08 „
Chrysen	0,24 „ (18°)	5,39 Thle.	0,097 „ (16°)	0,17 „
Carbazol	0,55 „ (16,5°)	5,46 Thle.	0,92 „ (14°)	3,88 „
Phenylnaphtylcarbazol, $C_{16}H_{11}N$	kaum löslich	0,39—0,57 Th.	kaum löslich	0,25 „
Anthrachinon	0,19 „ (15°)	5,56 Thle.	0,05 „ (18°)	2,249 „

In den Vorschlägen des Vorstandes des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands, betr. den Zolltarif für Chemikalien (Berlin, Jul. Springer 1879) ist das Referat über Kohlentheer-Industrie von Caro (in Mannheim) geschrieben worden. Dasselbe, meisterhaft redigirt, enthält eine Fülle historischer und wirthschaftlicher Bemerkungen über die Theerindustrie und deren Zukunft. — Ph. Greiff[2]) (in München) bespricht den Einfluss des elektrischen Lichtes auf die Zukunft der Theerfarbstoffe. Betrachtet man die genialen Verbesserungen, welche die elektrische Beleuchtung in der letzten Zeit erfahren hat, so kann es nicht befremden, dass es Leute giebt, die jetzt schon die Verwendung des Leuchtgases für einen überwundenen Standpunkt halten. Diese Ansicht an und für sich würde nicht schaden, die Art, wie die Tagespresse über derartige neue Erfindungen referirt, ist indess oft leichtfertig, weil sie durch unverstandene, meist entstellte Mittheilungen den Glauben an die solidesten Anlagewerthe wankend machen kann. Ist es ja bekannt, dass in Folge derartiger Nachrichten die Aktien englischer

1) G. v. Becchi, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1976; Chem. Industrie 1880 Nr. 1 p. 16; Monit. scientif. 1879 Nr. 455 p. 1209; Chem. Centralbl. 1879 p. 819.

2) Ph. Greiff, Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 185; Monit. scientif. 1879 Nr. 454 p. 1116; Chemic. News 1879 XL Nr. 1027 p. 53 (vom Verf. in München eingesendet den 25. Juli 1879).

und continentaler Gaswerke vor einiger Zeit wesentlich einbüssten. Heute sieht man die Sache schon etwas ruhiger an. Es unterliegt keinem Zweifel, dass nach den heutigen Resultaten die Einführung der elektrischen Beleuchtung an solchen Orten ermöglicht wird, wo entweder die nöthige Kraft in irgend einer Weise zur Verfügung steht, oder die Kosten ihrer Beschaffung nicht in Betracht kommen. Für die Beleuchtung der Strassen, Wohnhäuser, gewisser Arbeitsräume und Zimmer, die zusammen die Hauptkonsumenten von Leuchtgas sind, ist die elektrische Beleuchtung, trotz ihrer Verbesserungen, keineswegs in ein neues Stadium getreten. Ohne weiter auf die Frage der Vortheile und Mängel einzugehen, kann man sich doch der Ansicht nicht verschliessen, dass das elektrische Licht für die nächste Zeit nicht bestimmt ist, die Gasbeleuchtung in ihrer heutigen Ausdehnung zu ersetzen. Es ist vielmehr zu erwarten, dass durch den stets zunehmenden Verbrauch von Leuchtgas zum Zwecke der Heizung, des Kochens, der Krafterzeugung, dessen Consum sich wie bisher in stetem Steigen erhalten wird. Wie unbegründet s. Z. die Befürchtungen waren, die man bei Entdeckung des amerikanischen Petroleums für die Gasbeleuchtung hegte, hat sich inzwischen zur Genüge erwiesen. Wie verschiedenartig die Hoffnungen sind, die auf die Einführung der elektrischen Beleuchtung gegenwärtig schon gegründet werden, ersieht man aus einem, vor einiger Zeit an Krapp- oder Alizarin-Consumenten versandten Circular, worin mitgetheilt wurde, dass in Folge der zu erwartenden Einstellung sämmtlicher Gasfabriken die Produktion des Anthracens ihr Ende erreicht habe und man deswegen gut thue, sich zeitig wieder mit Krapp zu versehen, dessen Kultur schon wieder in ausgedehntem Maasse begonnen habe. So lange solche Manöver auf rein commerciellem Gebiet sich abspielen, hat die Technik keinerlei Befugnisse, sich hineinzumischen, wird ihr jedoch die Aufgabe zugetheilt, für eine mögliche Verminderung der Produktion an Theer einen anderen Ersatz zu finden, so ist deren Lösung bei unseren heutigen Hülfsmitteln nicht zu schwierig. Die Bedeutung des Steinkohlentheers für die Herstellung künstlicher Farbstoffe, zeigt sich in den jährlich producirten Werthen, die z. B. in Deutschland diejenigen der chemischen Grossindustrie weit übertreffen und 40—50 Millionen Mark betragen. $^4/_5$ hiervon kommen zum Export. Um einen Maassstab für die nöthigen Quantitäten Anthracen und Benzol zu haben, kann man annehmen, dass täglich producirt werden an Alizarin 30,000 Kilogrm. 10procentige Pate. Im Minimum sind hierzu nöthig 3000 Kilogrm. Reinanthracen oder 900,000 Kilogrm. pro Jahr. Bei einem Gehalt von $^1/_4$ Proc. bedingt das die Destillation von 360 Millionen Kilogrm. Theer pro Jahr. Die Produktion von Anilin beträgt circa 12,000 Kilogrm. täglich, diese erfordern circa 13,300 Kilogrm. Benzol, welches Quantum aus obigen 360 Millionen Kilogrm. Theer ebenfalls genommen werden kann. In der That wird ein grösseres Quantum Theer destillirt, als z. B. dem für das gesammte Alizarin nöthigen Anthracen entspricht und müsste somit eine Ueber-

produktion an Anthracen eintreten, wenn das nicht durch verschiedene Umstände verhindert würde. Einerseits wird von manchem Destillateur heute noch kein oder nur soviel Anthracen gewonnen, dass er ohne Umstände ein weiches Pech erhält, andererseits verhindern die grössten englischen Fabrikanten selbst eine ihnen unvortheilhafte Ueberproduktion, wie sie wol schon früher für kurze Zeit bestanden hat. Die Herstellung der glänzenden rothen Farbstoffe, die die Cochenille ersetzen, aus Naphtalin und die voraussichtliche Einführung des künstlichen Indigos oder eines Ersatzes dafür, in die Technik, steigern noch die Wichtigkeit des Steinkohlentheers so lange er der einzige Ausgangspunkt aromatischer Kohlenwasserstoffe ist.

Ueberblickt man nun die Mittel, die zu Gebote stehen, falls durch eine mögliche weitere Einführung der elektrischen Beleuchtung ein theilweiser Mangel an Steinkohlentheer eintreten sollte, so findet man in erster Linie den Vorschlag, durch trockene Destillation von Kohlen Theer als Hauptprodukt zu gewinnen, und auf eine Vermehrung der werthvollen Kohlenwasserstoffe darin hinzuwirken. Eine derartige Gewinnung wäre entweder als modificirte Gasfabrik oder als Kokerei einzurichten. Hierher zu zählen ist ferner die Gewinnung eines noch beschränkten Quantums Theer bei gewissen Ofenconstruktionen zu metallurgischen Zwecken u. s. w. und diejenigen Construktionen von Koksöfen, die eine Condensation des Theers gestatten (Knab'sche Oefen und andere). Die Frage der Theergewinnung beim Koksofenbetrieb ist vielfach angeregt worden, bis jetzt ohne durchschlagenden Erfolg. Berücksichtigt man jedoch, dass eine Nothwendigkeit zu einer vermehrten Theerproduktion bis jetzt nicht vorlag und jedenfalls bei Theergewinnung aus Koksofen eine grosse nicht mehr lohnende Ueberproduktion an Theer eingetreten wäre, so lässt sich mit Sicherheit der Schluss ziehen, dass die bis jetzt diesem Verfahren entgegenstehenden Schwierigkeiten in kurzer Zeit gelöst sein würden, wenn Gründe der Zweckmässigkeit oder eine höhere Rentabilität dies verlangten. Verf. gedenkt schliesslich noch der Möglichkeit, die werthlosen Kohlenwasserstoffe des Theers in Benzol und Anthracen überzuführen. Bekanntlich beträgt die Menge der allein werthvollen Produkte der Theerdestillation nur 3—4 Proc. neben 30—40 Proc. hochsiedenden Oelen und festen Körpern, von denen erst die Minderzahl als chemische Individuen charakterisirt sind, und deren Verwendung eine *mangelhafte* (!) genannt werden muss. Die bisher erwähnten Vorschläge zu einer anderweitigen Gewinnung von Steinkohlentheer oder dessen Produkte sind neuerdings durch ein einfaches und leicht ausführbares Verfahren ersetzt, das die Gewinnung aromatischer Kohlenwasserstoffe in mehr als genügender Menge gestattet. Es ist die Zersetzung natürlich vorkommender Erdöle durch Hitze. Das Verfahren, werthlose schwersiedende Oele, Theere u. s. w. durch Leiten durch glühende Röhren in leichtsiedende werthvollere Oele zu verwandeln ist nicht neu. In den letzten Jahren haben Liebermann

und Burg[1]), Wichelhaus und Salzmann[2]) und andere Forscher solche Versuche sehr präcis für Braunkohlentheer und Holztheer ausgeführt und stets die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen constatirt. Diese Versuche haben insoweit nur wissenschaftlichen Werth, als die angewandten Rohmaterialien nicht in dem Maasse vorhanden sind, wie die natürlichen Erdöle. Ganz anders gestaltet sich das Verhältniss bei Verwendung der Erdöle die am kaspischen Meer gewonnen werden oder des ganz werthlosen Theers den eine Unzahl von Fabriken als Nebenprodukt bei der Destillation dieser Oele erhalten. Bei Beurtheilung dieser Frage sind folgende Punkte von Wichtigkeit: α) Ist das Rohmaterial in genügenden Quantitäten vorhanden? β) Welche Ausbeuten an Benzol und Anthracen erhält man? γ) Welches sind die Kosten des Verfahrens? Sämmtliche Fragen beantworten sich durchweg zu Gunsten der Ausführbarkeit. Eine eingehende Arbeit über diesen wichtigen Punkt hat bekanntlich Letny[3]) geliefert. Derselbe giebt die Produktion von rohem Erdöl, die mit Leichtigkeit um das mehrfache gesteigert werden kann, für das Jahr 1875 zu 240 Millionen Kilogrm. an. Mehr als die Hälfte bleibt nach Gewinnung der Leicht- und Schmieröle zurück und wird theilweise zum Heizen der Dampfschiffe auf der Wolga benützt. Diesen Rückstand hat Letny durch Glühhitze zersetzt und daraus ein Reaktionsprodukt mit einem Gehalt von 4,6 Benzol, 5,2 Toluol, 3,1 Anthracen erhalten. Versuche, die seither in grossem Maassstab ausgeführt wurden, haben ähnliche wenn auch in mancher Beziehung abweichende Resultate ergeben. Wie man auch die Versuche variirte, immer war das leicht zu erhaltende Reaktionsprodukt das circa $^1/_3$ des Theers beträgt, an Gehalt und Leichtigkeit der Behandlung dem Steinkohlentheer weit überlegen. Es hat sich ergeben, dass der technischen Ausführung keinerlei Schwierigkeiten entgegen stehen, nachdem einmal die Bedingungen und die Wahl der Apparate festgestellt waren. Merkwürdiger Weise treten bei der Destillation des Reaktionsproduktes fast sämmtliche Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers in derselben Reihenfolge auf, nur sind Benzol, Toluol, Anthracen weit stärker vertreten. Die Petroleumgewinnung am kaspischen Meer ist heute noch verhältnissmässig wenig ausgebeutet, nimmt man indess nur die Produktion des Jahres 1875 mit 246 Millionen Kilogrm. an, so hinterlässt dieses Quantum nach der Destillation die Hälfte als werthlosen Rückstand. Diese 120 Millionen Kilogrm. eines Reaktionsproduktes mit dem zehnfachen Gehalt an Benzol und dem fünffachen an Anthracen des Steinkohlentheers repräsentiren so den Gehalt von 200 resp. 400 Millionen Kilogrm. Theer an werthvollen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Bezüglich der pennsylvanischen Petroleumrückstände sind ähnliche Resultate bis jetzt nicht bekannt, es ist indess zu erwarten, dass auch aus ihnen die Herstellung aroma-

1) Jahresbericht 1878 p. 1037.
2) Jahresbericht 1878 p. 1038.
3) Jahresbericht 1877 p. 811; 1878 p. 1039.

tischer Körper auf billige Weise zu erreichen ist. Jedenfalls ist eine neue Quelle erschlossen, die eine Garantie bietet für die Fabrikation künstlicher Farbstoffe und anderer Produkte, die dasselbe Ausgangsmaterial bedürfen, so dass es nicht an Rohmaterial fehlen wird, selbst wenn der heute undenkbare Fall einträte, dass in einer Reihe von Jahren keine Gasfabrik mehr existire. Es unterliegt keinem Zweifel, dass Benzole und Anthracen aus den Erdölen von Baku die Concurrenz mit den heutigen Produkten was Preis und Qualität anbelangt sehr wohl aufnehmen können. —

Statistik der Theerfarbenfabrikation. Nach den Angaben von Weyl, Caro und Perkin verarbeiteten *jährlich* an Kohlentheer

England . .	3,500,000 Ctr.
Frankreich .	1,000,000 „
Belgien . .	300,000 „
Holland . .	150,000 „
Deutschland .	750,000 „
	5,700,000 Ctr.

welche an Ausbeute ergaben

	Anthracen	*Anilinbenzol*	*Naphta*
Ausland . .	16,500	49,500	37,125 Ctr.
Deutschland .	2,500	7,500	5,626 „

An Anilin producirt *täglich*

England . .	5,000 Pfd.	(mit geringer Ausfuhr);
Frankreich .	10—12,000 „	(davon über $^2/_3$ Export nach Deutschland und der Schweiz);
Deutschland .	18,000 „	

Der Werth der 1878 producirten Theerfarben beziffert sich

in Deutschland ($^4/_5$ werden exportirt) auf	40 Mill. Mark,
„ England . . . . „	9 „ „
„ Frankreich . . . . „	7 „ „
„ der Schweiz . . . . „	7 „ „
im Ganzen auf	63 Mill. Mark.

Nach Perkin existiren in Frankreich und in Deutschland je 3 Anilinölfabriken und Theerfarbenfabriken,

in Deutschland . .	17
„ Frankreich . . .	5
„ England . . .	6
„ der Schweiz . .	4
	32

2. **Anilinfarben.** C. Hell und P. Schoop[1]) untersuchten einen aus der Fabrik von J. Weiler & Söhne stammenden Anilinrückstand, der im Laufe der Zeit zum grösseren Theil krystallinisch erstarrt war. A. W. Hofmann hat 1874[2]) einen solchen Rückstand derselben Fabrik als vorzugsweise aus Phenylendiamin bestehend erkannt, während er 1862[3]) in den „queues d'aniline“ einer französischen Fabrik ein Gemenge von Toluylendiamin und Phenylendiamin nachgewiesen

1) C. Hell und P. Schoop, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 723; Chem. Industrie 1879 Nr. 10 p. 345.
2) Jahresbericht 1874 p. 866.
3) Jahresbericht 1862 p. 578.

hatte. Die Krystallmasse des vorliegenden Produktes erwies sich nach dem Absaugen vom flüssig Gebliebenen, Destilliren im Wasserstoffstrom und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol als das von A. W. Hofmann näher untersuchte Paratoluylendiamin. Es schmolz bei 99° und siedete zwischen 283° und 285°. Das Destillat des flüssig gebliebenen Antheils des bei 280 bis 285° siedenden Rohproduktes, in welchem nach Hofmann die Gegenwart von Phenylendiamin anzunehmen war, gab nach längerem Stehen, rascher beim Schütteln noch $^1/_3$—$^1/_2$ der ganzen Menge an Krystallen von Paratoluylendiamin. Die restirende ölige Base konnte auch durch Darstellung krystallisirter Salze und Wiederabscheidung durch Natronlauge nicht zum Erstarren gebracht werden, wurde jedoch nach der erhaltenen Acetylverbindung ebenfalls als Toluylendiamin erkannt, das entweder einer neuen flüssigen Modifikation angehört, oder wahrscheinlicher, eins der bekannten, in Folge geringer Verunreinigungen oder Beimengung isomerer Toluylendiamine flüssig bleibende, Toluylendiamine ist. Diese von den früheren Beobachtungen A. W. Hofmann's zum Theil abweichenden Resultate finden ihre Erklärung nach der Meinung der Verff. darin, dass sowol reines wie toluidinhaltiges Anilinöl fabricirt wird; ersteres wird in den Rückständen reines Phenylendiamin, letzteres ein Gemenge von diesem mit Toluylendiamin geben; ja es scheint fast, dass, wenn ein Gemenge von Benzol und Toluol durch die nicht vorsichtig geleitete Einwirkung der Salpetersäure zu weit nitrirt wird, sich vorzugsweise das Toluol an der Bildung eines Dinitrosubstitutionsproduktes betheiligt, so dass bei der hernach stattfindenden Reduktion fast ausschliesslich Toluylendiamin entsteht, das sich dann in dem Anilinrückstand vorfinden wird. — Schützenberger[1]) erstattete einen Bericht über C. Vincent's Verfahren der Fabrikation von Methylanilin mit Hülfe von flüssigem Chlormethyl (von der Verkohlung der Melasseschlempe herrührend[2])). — Zur Fabrikation von Methylanilin bringt C. Häussermann[3]) folgende Notiz. Zur Darstellung von Dimethylanilin verwendet man in französischen Fabriken vielfach eine Mischung von Anilin mit gewöhnlicher Salzsäure und Methylalkohol statt des krystallisirten Anilinchlorhydrats. Während das so erhaltene Produkt dieselbe Violetausbeute liefert, ist bei dieser Arbeitsweise die Beschickung und Entleerung des Autoclaven durch eine kleine verschraubbare Oeffnung desselben möglich. Statt emaillirte kupferne oder starke gusseiserne Autoclaven zu verwenden, giebt man den nicht emaillirten Autoclaven einen ziemlich genau hineinpassenden und durch eingegossenes Blei vollkommen anschliessend gemachten emaillirten 1 Centim. starken

1) C. Vincent, Bullet. de la soc. d'encouragement 1879 Juin p. 287—290.

2) Jahresbericht 1878 p. 544.

3) C. Häussermann, Dingl. Journ. 231 p. 469; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 169; Chem. Zeit. 1879 Nr. 15 p. 184; Chem. Centralbl. 1879 p. 303; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1017 p. 229.

Einsatzkessel, der, wenn das Email angegriffen, mit geringeren Kosten ersetzt werden kann, als das Abdrehen des schweren Autoclaven behufs frischer Emaillirung erfordert. Für Dimethylanilin nimmt man auf 100 Th. Anilin etwa 85 Th. Methylalkohol und 100 Th. Salzsäure und erhitzt im Oelbad auf etwa 230° bis zu annähernd 20 Atmosphären Spannung. Nach beendigter Reaktion sinkt der Druck auch bei verstärktem Feuer. Die von Brigonnet & Sohn in St. Denis (nach C. Vincent's Verfahren) eingeführte Behandlung von Anilin mit Chlormethyl aus Rübenmelasse liefere zwar ein sehr gutes aber zunächst noch zu theures Dimethylanilin, so dass grössere Mengen so dargestellten Produktes noch nicht im Handel sind. (Seitdem kommt bekanntlich das Chlormethyl so billig vor, dass die Behauptung, das so erhaltene Methylanilin sei zu theuer, hinfällig geworden ist. d. Red.) — C. Graebe[1]) fand Paraleukanilin in der Fuchsinschmelze. Das salzsaure Salz führt zu der Formel $C_{19}H_{19}N_3$, 3 HCl. Das Paraleukanilin scheint ein direktes Produkt der Fuchsinschmelze zu sein. Vielleicht seien indessen auch die Leukaniline die ersten Produkte in der Schmelze, aus welchen sich die Farbstoffe erst durch Oxydation bilden. Eine genauere Kenntniss des Verlaufs der Farbstoffbildung würde vielleicht zu einer bessern Darstellungsart führen. —

Ein Ungenannter[2]) macht Mittheilungen über Chlorbenzyl und Benzotrichlorid[3]). Das *Chlorbenzyl* (Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$), welches, wie die weiteren in der Seitenkette gechlorten Toluole durch Einwirkung von trocknem Chlor auf siedendes Toluol entsteht, während die isomeren Verbindungen, in denen der Wasserstoff im Benzolkern durch Chlor ersetzt ist, in der Kälte und bei Zusatz kleiner Mengen Jod gebildet werden, ist bei der fabrikativen Darstellung doch von letzteren Produkten oder von solchen, die sowol in der Methylgruppe als im Kern chlorirt sind, obwol dieselben meist höher als das Chlorbenzyl (176° C.) sieden, nicht ganz frei zu erhalten. Diese Beimengungen bedingen das Auftreten harziger Produkte bei der Verwendung des Benzylchlorids zur Nuancirung gewisser Farbstoffe (Violet, Eosin). Eine Siedepunktsbestimmung des rohen Benzylchlorids ist für dessen Gehalt an reinem Benzylchlorid kein sicherer Maassstab und dient zur Prüfung besser die glatte Umsetzung in alkalisch-alkoholischer Lösung. Eine leichte und billige Reindarstellung des Chlorbenzyls würde mit dem Benzylcyanid als Zwischenglied zu einer solchen der Phenylessigsäure führen, welche den Ausgangspunkt der A. Baeyer'schen Indigo-Synthese[4]) bildet. Bei weiterer Chlorirung unter den eingangs

---

1) C. Graebe, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2241; Chem. Industrie 1880 Nr. 1 p. 16.

2) Dingl. Journ. 231 p. 74; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 49. (Vergl. auch Progrès de l'industrie des matières colorantes par A. Wurtz, Paris 1876 p. 92.)

3) Vergl. die Arbeiten von A. v. Rad, d. Jahresbericht p. 498.

4) Siehe A. v. Rad und Fr. Jenssen, d. Jahresbericht p. 499 und 501.

erwähnten Bedingungen liefert das Chlorbenzyl das nicht ohne Zersetzung bei 214° siedende *Benzotrichlorid* ($C_6H_5CCl_3$), dessen Reindarstellung noch grössere Schwierigkeiten verursacht. Die übrigen Bildungsweisen kommen für die Technik nicht in Betracht. Das Benzotrichlorid dient zur Darstellung des Malachitgrüns (und der Benzoësäure. d. Red.) und ist auch stets im Benzylchlorid des Handels enthalten, wie die empfindliche Reaktion mit Dimethylanilin und Chlorzink (Grünfärbung) anzeigt. Während Benzylchlorid wie Benzotrichlorid, wahrscheinlich auch das dazwischen liegende Benzodichlorid schwer auch annähernd rein zu gewinnen sind und besonders das Trichlorid nicht unzersetzt destillirbar ist, konnte Verf. beim Arbeiten im kleinen Maassstabe durch Fraktionirung im luftverdünnten Raum (hergestellt durch Verbindung des Apparats mit einer kräftigen Wasserluftpumpe) nach vorheriger Entfernung des Chlorwasserstoffs aus 100 Grm. Toluol oder 130 Grm. Benzylchlorid 145—150 Grm. einer bei 210—218° siedenden Flüssigkeit erhalten. —

Die Fabrikation des Fuchsins nach Coupier mittelst Nitrobenzol hat nach C. Häussermann[1]) die Arsensäuremethode bisher nur theilweise verdrängt, obwol das nach ersterer Methode fabricirte Produkt bei gleicher Ausbeute auch in Bezug auf Billigkeit mit dem anderen concurriren kann und in neuerer Zeit bei ungefähr gleichem Preise zur Herstellung von feinerem Anilinblau vielfach vorgezogen wird. Es erklärt sich dies dadurch, dass der sehr glatt verlaufende Arsensäureprocess technisch genau studirt ist, während die Operationen beim Coupier'schen Process viel schwieriger zu leiten sind und man bei Versuchs-Operationen in Folge unrichtiger Mischungsverhältnisse etc. wahrscheinlich schlechte Resultate erzielte. Ausserdem ist das Verfahren bei hohen Benzolpreisen auch unzweifelhaft theurer als das alte. Bei Ausführung des Coupier'schen Verfahrens übersättigt man $^2/_3$ des verwendeten Anilinöls (vom spec. Gewicht 1,006 — 1,007 bei 15°), leicht mit Salzsäure, kocht in einem mit Condensationsvorrichtung versehenen emaillirten Kessel ein, bis die Temperatur auf 140° gestiegen ist und setzt der erkaltenden Masse das restirende Drittel des Anilins zu. Diese aus Anilin und Anilinchlorhydrat bestehende Mischung löst sich leicht von den Gefässwänden, während entwässertes Anilinchlorhydrat allein sehr fest haftet. Die Mischung wird im „Schmelzkessel“ mit 50 Th. reinem Nitrobenzol auf 100 Th. Anilin behandelt, unter allmäligem Zusatz von 3—5 Th. Eisenfeile. Die Operation wird sonst wie üblich ausgeführt. Das Coupier'sche Verfahren ist nur in den Fabriken eingeführt, welche selbst ihr Anilinnitrobenzol darstellen. Da das verwendete Nitrobenzol zu seiner Herstellung etwa dieselbe Menge Salpetersäure wie die gleichwirkende Quantität Arsensäure gebraucht, so ist bez. der Kosten das Arsensäure- und Coupier's-

1) C. Häussermann, Verhandl. des Ver. zur Beförderung des Gewerbfleisses 1879 p. 123; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 167.

verfahren die Preisdifferenz zwischen den betreffenden Mengen Benzol und arseniger Säure maassgebend. Ist diese Differenz geringer als die Kosten für die Fortschaffung der Arsenrückstände etc., so würde sich das Coupier'sche noch billiger als das Arsensäureverfahren stellen. — Schmidt und Baldensperger[1]) verwenden bei dem Coupier'schen Process zur Herstellung von Fuchsin mit Erfolg Vanadinchlorid an Stelle von Eisenchlorid[2]). Die auf solche Weise dargestellten Fuchsine sollen von ausgezeichneter Beschaffenheit sein. Auch mit Nitronaphtalin hat man auf dieselbe Weise einen dem Fuchsin sehr ähnlichen Körper erhalten, der gleichfalls dem besten käuflichen Fuchsin an die Seite gestellt werden kann. —

P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting[3]) äussern sich über die Rolle des Metatoluidins bei der Fuchsinbildung. Nachdem die Verff. constatirt hatten, dass Metatoluidin, wenn auch nur in kleiner Menge, im käuflichen Toluidin enthalten ist, schien es von Interesse, die Rolle dieser Base bei der Fuchsinbildung zu untersuchen. Die Verff. stellten dieselbe nach dem Verfahren von Beilstein und Kuhlberg dar, und unterwarfen sie sowol allein als mit Anilin und den beiden anderen Toluidinen gemischt der oxydirenden Einwirkung der Arsensäure, unter den bei der Fuchsinschmelze gebräuchlichen Bedingungen. In Anbetracht der schwierigen Beschaffung des Materials arbeiteten die Verff. nur mit kleinen Mengen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Oxydirte Base.	*Nuance des Farbstoffes.*
Metatoluidin	braun.
Metatoluidin + Anilin	violet.
Metatoluidin + Paratoluidin . .	braun.
Metatoluidin + Orthotoluidin .	roth, violet, und gleichzeitig graustichig.
Metatoluidin + Anilin + Orthotoluidin	roth, gelb und gleichzeitig graustichig.
Metatoluidin + Anilin + Paratoluidin	roth, etwas violet und gleichzeitig graustichig.

Es geht aus vorstehenden Versuchen hervor, dass der Einfluss des Metatoluidins ein durchaus ungünstiger ist. —

Rosenstiehl[4]) machte zu der Arbeit von E. und O. Fischer über die Constitution des Rosanilins einige Bemerkungen. Er zollt dem hohen Werth und der Wichtigkeit der Arbeit zwar seine volle

1) Schmidt und Baldensperger, Monit. scientif. 1879 p. 341; Dingl. Journ. 233 p. 339; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 201.

2) Prud'homme giebt (Monit. scientif. 1879 Nr. 449 p. 541) zu obiger Methode einige erläuternde Bemerkungen.

3) P. Monnet, F. Remerdin und E. Nölting, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 445; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1010 p. 149; Monit. scientif. 1879 Nr. 448 p. 441.

4) Rosenstiehl, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 381; Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 1 p. 13; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1006 p. 104.

Anerkennung, spricht indess sein Bedauern darüber aus, dass die Behandlung der Frage durch unzureichende Kenntnissnahme seiner früheren Mittheilungen, besonders was die Isomerie der angewandten Basen und der aus ihnen entstehenden verschiedenen Rosaniline betrifft, eine unvollständige geblieben sei. Nach früheren Mittheilungen Rosenstiehl's[1]) existiren drei verschiedene Rosaniline, nämlich: 1) Rosanilin α, welches aus einem Gemenge von Anilin und Paratoluidin entsteht und von E. und O. Fischer Pararosanilin genannt wird. An der Bildung dieses Körpers nimmt nur ein Molekül Toluidin Antheil. 2) Rosanilin β, entsteht aus dem Orthotoluidin allein oder aus einem Gemenge desselben mit Anilin. Es ist das Orthorosanilin, welches E. und O. Fischer nicht untersucht, sondern mit dem folgenden verwechselt haben, dem 3) Rosanilin $\alpha\beta$, welches sich aus einem Gemenge von Ortho- und Paratoluidin oder dieser beiden Basen mit Anilin bildet. E. u. O. Fischer untersuchten in ihrer Arbeit nur zwei Rosaniline, das aus Paratoluidin und Anilin und das aus Orthotoluidin und Anilin erhaltene; und zwar soll dieses letztere nach ihnen den grössten Theil des Fuchsins der Industrie bilden. Nun aber besteht das Fuchsin zum grössten Theile aus dem Rosanilin, welches aus den beiden isomeren Toluidinen sich bildet. Die genannten Herren arbeiteten also mit dem Rosanilin $\alpha\beta$, in dem Glauben, das Rosanilin β unter Händen zu haben. Durch Reduktion erhielten sie den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ zu dessen Bildung den Angaben A. W. Hofmann's gemäss zwei Moleküle Toluidin und ein Molekül Anilin nöthig sind. Die beiden Toluidine sind aber nicht identisch, wie E. und O. Fischer glauben, sondern bestehen aus der Ortho- und Paramodifikation. Rosenstiehl erklärt sich auch mit der Ansicht nicht einverstanden, dass die Gruppe NH_2 in den verschiedenen Rosanilinen dieselbe Stellung habe; vielmehr unterscheiden sich nach seiner Meinung die verschiedenen Rosaniline auch in dieser Beziehung. Endlich erinnert er noch daran, dass er die Identität des Toluolroths und Rosanilins $\alpha\beta$ bewiesen hat, indem er beide Farbstoffe in Anilin und die beiden Toluidine zerlegte. Das Anilin entsteht selbst schon bei der Darstellung des Farbstoffs aus dem Orthotoluidin durch Einfluss der Oxydationsmittel. — J. Wolff[2]) hat eine Arbeit über die Constitution des Rosanilins veröffentlicht.

P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting[3]) stellten Versuche an über das Vorkommen des Metanitrotoluols im technischen Nitrotoluol. Einige Beobachtungen, welche die Verff. gelegentlich bei der Untersuchung der Acetylderivate eines käuflichen, anilinfreien Toluidins (von Brigonnet in St. Denis) machten, liessen vermuthen, dass in demselben neben der Para- und

1) Jahresbericht 1878 p. 1049.
2) J. Wolff, Chemic. News 1879 XL Nr. 1037 p. 173.
3) P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 443; Monit. scientif. 1879 Nr. 448 p. 439; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 168.

Orthoverbindung auch noch eine kleine Menge des dritten Isomeren vorhanden sei. Da die Isolirung des Acetmetatoluids Schwierigkeiten bot, schien es einfacher, das dem betreffenden Toluidin zu Grunde liegende Nitrotoluol zu untersuchen. Wenn es die drei isomeren Modifikationen enthielt, so musste es bei der Oxydation die drei Nitrobenzoësäuren liefern, welche verhältnissmässig leicht zu trennen sind, da sowol die freien Säuren, als auch die Bariumsalze sehr verschiedene Löslichkeitsverhältnisse besitzen. Es ist den Verff. auch in der That gelungen, neben Ortho- und Paranitrobenzoësäure in dem Oxydationsprodukt des betreffenden Nitrotoluols eine kleine Menge Metanitrobenzoësäure aufzufinden und zu isoliren. Das Metanitrotoluol siedet bei 228°, während der Siedepunkt der beiden anderen bei 222° resp. 235° liegt; ersteres musste also hauptsächlich in den zwischen 225 und 230° siedenden Portionen enthalten sein, weshalb dieselben vorzugsweise zur Oxydation verwendet wurden. Es wurden 500 Grm. Nitrotoluol während eines Tages unter Rückfluss mit einer Lösung von 650 Grm. Permanganat in 25 Liter Wasser gekocht, dann noch 850 Grm. Permanganat, ebenfalls in 25 Liter Wasser gelöst, hinzugegeben und abermals während eines Tages gekocht. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit entfärbt, jedoch noch nicht alles Nitrotoluol oxydirt, obgleich schon mehr als die theoretisch nöthige Menge Permanganat verbraucht worden war; ein Theil des Nitrotoluols war wahrscheinlich vollständig verbrannt worden. Der Ueberschuss wurde mit den Wasserdämpfen abdestillirt, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt, auf etwa 10 Liter eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Der getrocknete Niederschlag wurde mit 30 Theilen Wasser gekocht und siedend abfiltrirt. Der Rückstand bestand aus fast reiner Paranitrobenzoësäure; das Filtrat schied ebenfalls reine Paranitrobenzoësäure aus, die durch Schmelzpunkt (236°) und Analyse des Bariumsalzes identificirt wurde. Die Mutterlaugen dieser Paranitrobenzoësäure wurden weiter untersucht. Es fanden sich darin Meta- und Orthonitrobenzoësäure. —

C. Liebermann und J. Homeyer[1]) berichten über eine eigenthümliche Entstehungsweise von Tolantetrachlorid. Bei einer in etwas grösserem Maassstabe (in dem Farbwerke zu Höchst a/M.) ausgeführten *Darstellung von Benzotrichlorid* ereignete es sich, dass der Inhalt mehrerer grosser Kolben beim Erkalten fast vollständig zu durch anhaftende Mutterlauge braun gefärbten Krystallen erstarrte. Nach dem Absaugen und Abpressen wurden durch Umkrystallisiren aus siedendem Toluol 10 Kilogramm farbloser demantglänzender rhombischer Krystalle erhalten, die sich als Tolantetrachlorid, $C_{14}H_{10}Cl_4$, erwiesen, welches Zinin zuerst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorobenzil ($C_6H_5—CO—CCl_2—C_6H_5$) erhielt. Die Krystalle des Tolantetra-

1) C. Liebermann u. J. Homeyer, Chem. Industrie 1879 Nr. 1 p. 18.

chlorids sind auffallend weich; schon bei ganz gelindem Druck zerfallen sie zu porcellanartig undurchsichtigen nadelförmigen Aggregaten; ebenso werden sie durch Erwärmen auf 100° ohne Gewichtsverlust oder Formänderung undurchsichtig. Nach mehreren Monaten nimmt übrigens die Härte der Krystalle ohne Gewichtsverlust zu und die Spaltungsstücke bleiben glänzend. Der Schmelzpunkt der Krystalle sowol wie ihres Pulvers liegt bei 163°. Dagegen löst sich das Pulver verhältnissmässig viel leichter als die Krystalle in siedendem Alkohol und Aether. Beim Umkrystallisiren aus siedendem Benzol oder Toluol erhält man beim langsamen Erkalten wasserklare Krystalle, bei schnellem verworrene Nadeln, die beim Stehen unter der kalten Flüssigkeit allmälig von selbst in die wasserklaren Pyramiden übergehen. Das Tolantetrachlorid tauscht sein Chlor nur sehr schwierig aus. Wasser, Alkohol und Eisessig greifen es energisch erst über 200° an, concentrirte Schwefelsäure zersetzt es erst bei 160—170, wobei Benzoësäure, die man als Hauptzersetzungsprodukt erwarten sollte, nur sekundär als Nebenprodukt auftritt. Gegenwart von Chlorzink erleichtert den Austritt der Chloratome, wie aus der Bildung eines violetten Farbstoffs beim Erhitzen des Tolantetrachlorids mit Dimethylanilin und Chlorzink ersichtlich ist. Beim Kochen von Tolantetrachlorid in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub entstehen 2 isomere Tolandichloride $C_{14}H_{10}Cl_2$, von denen das schwerer lösliche bei 143°, das leichter lösliche bei 63° schmilzt. Durch fortgesetzte Behandlung mit Zink ist noch mehr Chlor herauszunehmen. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung von Tolantetrachlorid entsteht Tolan neben etwas Stilben und Dibenzyl. Stilben, $C_{14}H_{12}$, wurde auch beim Glühen des Tolantetrachlorids mit Zinkstaub, Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$, durch längeres Erhitzen des Tolantetrachlorids mit Eisessig auf 230—250°, oder einfach durch Erhitzen des Tolantetrachlorids mit concentrirter Schwefelsäure auf 165° erhalten. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{10}Cl_4 + 2SO_4H_2 = 2SO_3 + C_{14}H_{10}O_2 + 4HCl.$$

Die Bedingungen, denen das Tolantetrachlorid bei der erwähnten Operation seine Entstehung verdankt, konnten noch nicht festgestellt werden. In der Mutterlauge vom Tolantetrachlorid fand sich etwas mitübergerissene Schwefelsäure in geringer Menge. Ob Schwefelsäure durch Salzsäureabspaltung aus den 3 Benzylchloriden direkt oder indirekt (bei weiterer Chlorirung) die Bildung von Tolantetrachlorid veranlassen kann, beabsichtigen die Verf. durch weitere Versuche zu ermitteln. — Eine neue Bildungsweise des Methylviolettes wurde von E. und O. Fischer[1]) ermittelt. Wie schon im vorigen Jahresbericht[2]) gesagt, wird ein Gemenge von 10 Th. Dimethylanilin und 4 Theilen Chloral auf dem Wasserbade erwärmt und allmälig

1) E. und O. Fischer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 2095; Dingl. Journ. 234 p. 80.

2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1059.

mit 2 Th. festem Chlorzink versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich unter lebhafter Gasentwickelung gelbgrün und nimmt beim Erkalten eine teigartige Consistenz an, worauf die Masse zur Entfernung des Zinkes in verdünnter Schwefelsäure heiss gelöst wird. Nachdem die Basen durch Ammoniak abgeschieden und mit Aether ausgezogen worden sind, verbleibt nach dem Verdampfen des letzteren ein dunkelbrauner Rückstand, welcher durch Behandeln mit Wasserdämpfen vom überschüssigen Dimethylanilin befreit wird. Die in der Kälte krystallinisch erstarrende Masse wird wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei ziemlich reines Hexamethyltriamidotriphenylmethan als weisses krystallinisches Pulver zurückbleibt. Zur vollständigen Reinigung der Base wird sie in Benzol gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und durch vorsichtigen Zusatz von Ligroïn abgeschieden. Man erhält so die Base in farblosen kleinen Prismen vom Schmelzpunkte 250° und von der Zusammensetzung $C_{25}N_{31}H_3$. Wird eine kalte Lösung derselben in verdünnter Schwefelsäure mit krystallisirtem Braunstein versetzt, so entsteht quantitativ reines Methylviolet unter gleichzeitigem Auftreten einer reichlichen Menge von Ameisenaldehyd. — H. Hassenkamp[1]) erhielt Methylviolet durch Erwärmen von 1 Theil Benzolsulfochlorid mit 2 Th. Dimethylanilin. —

A. Koch[2]) hat den nach dem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik erhaltenen blauen Farbstoff (aus Dimethylphenylendiamin) nach wiederholter Fällung mit Chlorzink und schliesslicher Fällung der wässerigen zinkhaltigen Lösung mit concentrirter Salzsäure, in dunkelblauen auf der schmalen Seite intensiven Metallglanz zeigenden Blättchen erhalten, von der Formel $C_{16}H_{19}N_4ClS$. Das Krystallwasser, einmal zu $1^1/_2$, das andere Mal 4 Mol. gefunden, entweicht bei 110° vollständig. In Wasser und Alkohol leicht löslich, wird die Verbindung in Lösung durch reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff und thioschwefelsaures Natron entfärbt, schwache Oxydationsmittel stellen die Farbe wieder her. Chlorzink, Kaliumbichromat, Quecksilberchlorid erzeugen Farbniederschläge, die durch viel Wasser wieder gelöst werden, Kali- und Natronlauge voluminöse dunkelblaue Niederschläge. Bei der Destillation mit Aetzkali entweicht bei ziemlich hoher Temperatur mit den Wasserdämpfen eine gelbe Substanz, die sich noch im Kühlrohr in Berührung mit Luft in die blaue Lösung der freien Base verwandelt. Eine wässerige ammoniakalische Lösung des blauen Farbstoffs wird durch Schwefelwasserstoff entfärbt unter Abscheidung eines gelblichen flockigen Körpers, der beim Liegen an der Luft allmälig wieder in die freie Base übergeht, die aus heissem Wasser in grünen metallglänzenden Nadeln krystallisirt. Zur Darstellung des gleichzeitig mit dem blauen entstehenden rothen

1) H. Hassenkamp, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1275; Dingl. Journ. 233 p. 431.

2) A. Koch, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 592; Chem. Industrie 1879 p. 199.



Farbstoffs wurde etwa die 3—4fache Menge des in der Patentschrift angegebenen Schwefelwasserstoffwassers genommen und mit Eisenchloridlösung bis zum Verschwinden des Geruchs versetzt, das Filtrat von der Fällung mit Chlorzink eingedampft. Der nach dem Erkalten in kleinen grünen metallglänzenden Blättchen oder Nadeln sich abscheidende Farbstoff wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen bronzefarbenen Nadeln von der Formel $C_{16}H_{18}N_4S_4$ 2 HCl, $ZnCl_2 + 2\,H_2O$ erhalten, welche ihr Krystallwasser leicht abgeben, leicht löslich in Wasser und Alkohol sind, in Lösung durch Alkali entfärbt, durch Säuren nicht verändert werden. Quecksilberchlorid fällt aus der Lösung eine Doppelverbindung. Wolle färbt der Farbstoff nicht an. Für die Bildung des blauen und rothen Farbstoffs stellt der Verf. folgende Formeln auf:

$$2\,C_8H_{12}N_2 + SH_2 + 2\,O_2 = C_{16}H_{18}N_4S + 4\,H_2O$$
$$2\,C_8H_{12}N_2 + 4\,SH_2 + 7\,O = C_{16}H_{18}N_4S_4 + 7\,H_2O.$$

Später [1]) erhielt er auch den eigentlichen von Lauth [2]) entdeckten Farbstoff durch successive Behandlung von salzsaurem Paraphenylendiamin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid als salzsaures Salz in Form grün kantharidenglänzender Krystalle. Diese Verbindung ist leicht mit schön violetter Farbe in Wasser und Alkohol löslich; reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff und Natriumthiosulfat entfärben die Lösungen, die jedoch durch schwache Oxydationsmittel und schon durch den Luftsauerstoff ihre ursprüngliche Farbe wieder annehmen, während starke Oxydationsmittel dieselbe vollständig zerstören. Säuren, Alkalien und Salze bewirken Abscheidung des Farbstoffes; der durch Säuren erzeugte Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit rein blauer Farbe wieder auf. Ammoniak fällt aus der verdünnten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes die freie Base in kleinen schwarzbraunen Blättchen von der Formel $C_{12}H_{10}N_3S$, die Verf. jedoch aus theoretischen Gründen zu $C_{24}H_{20}N_6S_2$ verdoppelt. Die Reaktion verläuft hier insofern anders als beim Dimethylparaphenylendiamin, als der Eintritt des Schwefels von einer theilweisen Abspaltung von Ammoniak begleitet ist. Die Entstehung wäre etwa durch folgende Gleichung auszudrücken: $4\,C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,SH_2 + 5\,O = C_{24}H_{20}N_6S_2 + 2\,NH_3 + 5\,H_2O$. Verf. beschreibt dann kurz einige Salze und Doppelsalze der Farbbase; auch eine Acetylverbindung wurde dargestellt. —

Die „Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation" in Berlin [3]) bringt unter dem Namen Benzylblau (wahrscheinlich das Produkt der Substitution von 3 At. H ein Rosanilin durch 3 Mol. Benzyl) einen neuen Farbstoff in den Handel, der sich leicht in Wasser löst und gleich

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2069; Chem. Industrie 1880 Nr. 1 p. 17.
2) Jahresbericht 1876 p. 967.
3) Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 26 p. 251; Industrie-Blätter 1879 Nr. 39 p. 360.

vortheilhaft zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle verwendet werden kann. — Ph. Greiff[1]) macht Mittheilung über einen neuen blauen Farbstoff. Lässt man einen Theil Chloranil (nach Gräbe's Vorschrift dargestellt) auf zwei Theile Dimethylanilin einwirken, so beobachtet man schon in der Kälte eine tiefblaue Färbung durch die ganze Masse, durch Erwärmen auf ca. 50° vollendet sich die Reaktion in der Weise, dass eine schön bronceglänzende Schmelze resultirt, die, in Wasser unlöslich, an Alkohol und Essigsäure einen tief-blau-violetten Farbstoff von grosser Reinheit abgiebt. Nimmt man statt Dimethylanilin Methyldiphenylamin, so erhält man einen blauen Farbstoff, der an Schönheit das feinste Blau übertrifft. Die Ausbeuten sind hohe und die Reaktionen verlaufen glatt. — Chinon giebt sämmtliche Reaktionen wie gechlorte Chinone, die Reaktion erfolgt indessen nicht so leicht und die erhaltenen Produkte zeigen nicht die glänzenden färbenden Eigenschaften. — Phenanthrenchinon giebt unter gleichen Bedingungen blau-violette Körper mit starkem Dichroismus. Ein Zusatz von Chlorzink scheint bei allen Reaktionen vortheilhaft. — O. N. Witt[2]) stellte durch Oxydation von Amido- und Methylgruppen zahlreiche neue Farbstoffe dar, so u. A. aus wässerigen Lösungen von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Metatoluylendiamin einen blauen Farbstoff, das Toluylenblau. —

C. A. Martius[3]) lieferte eine ziemlich vollständige (allerdings durch die jüngst publicirten Arbeiten in einigen Punkten überholte) Darstellung der Geschichte der grünen Anilinfarbstoffe (von Aldehydgrün an bis zum Malachitgrün und Bemerkungen in Bezug auf Patentverletzung gegen Bindschedler & Busch, welche letztere Firma jedoch zurückweist)[4]). — Bindschedler & Busch[5]) bringen unter dem Namen Helvetiagrün ein neues Grün in den Handel. Dasselbe unterscheidet sich von dem Solidgrün durch seine wesentlich gelbere Nüance. Auf Wolle lässt sich dieser Farbstoff ohne Beize fixiren und ist bei künstlichem Lichte weit brillanter als die anderen grünen Farbstoffe. Das Helvetiagrün ist eine Sulfosäure (resp. Salz derselben) des von derselben Firma hergestellten Solidgrüns und

---

1) Ph. Greiff, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1610; Chem. Zeit. 1879 Nr. 38 p. 550; Chem. Industrie 1879 Nr. 10 p. 346; Dingl. Journ. 234 p. 423.

2) O. N. Witt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 931—939; Dingl. Journ. 233 p. 247; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1015 p. 202.

3) C. A. Martius, Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 80; Monit. scientif. 1879 Nr. 448 p. 438; Chem. Zeit. 1879 Nr. 47 p. 702; Muster-Zeit. 1879 Nr. 11 p. 83 (vergl. auch Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 6 p. 51).

4) Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 48; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1002 p. 61; Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 5 p. 42; Muster-Zeit. 1879 Nr. 8 p. 59.

5) Zeitschrift für das chem. Grossgewerbe IV 3 p. 161; Chem. Zeit. 1879 Nr. 51 p. 771.

entsteht durch Oxydation der Sulfosäure des Tetramethyldiamidotriphenylenmethans. — A. Gerber und Uhlmann[1]) (in Basel) stellen Aethylgrün dar, indem sie Bittermandelöl auf Aethyl- oder Methylanilin einwirken lassen und so eine Leukobase erhalten, welche sich durch verschiedene Oxydationsmittel in ein prachtvoll grünes krystallinisches Pulver, das Aethylgrün, umwandelt. Diese Methode biete grosse Vorzüge dar gegenüber dem von O. Fischer vermittelst Benzotrichlorid erhaltenen Bittermandelölgrün. — Die „*Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation*" [2]) (in Berlin) liess sich die Herstellung der Sulfosäuren des Malachitgrüns etc. patentiren (D. R. P. Nr. 6714). Das Kalksalz der Sulfosäure löst sich in siedendem Wasser auf, färbt sich auf Zusatz von schwachen mineralischen und organischen Säuren intensiv grün und kann sofort Verwendung finden. — Das von Poirrier in den Handel gelieferte *Vert acide*[3]) ist, wie behauptet wird, die Sulfosäure der Basis des sogenannten direkten Grüns (Malachitgrün etc.). —

Ueber das Malachitgrün und das Bittermandelölgrün liegen eine Anzahl theoretischer Arbeiten vor, und zwar über das erstere von O. Doebner[4]), über das letztere von E. und O. Fischer[5]) (welche ihre Prioritätsrechte auf die Entdeckung des neuen grünen Farbstoffs geltend machen). Das Bittermandelölgrün[6]) entsteht, indem man Bittermandelöl und Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink auf einander einwirken lässt:

$$C_6H_5.CHO + 2\ C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_5.CH<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2} + H_2O.$$

Das so entstehende Tetramethyldiamidotriphenylenmethan wird durch Oxydationsmittel (Braunstein und verdünnte Schwefelsäure) unter Abspaltung von H_2 in Bittermandelölgrün übergeführt. Nach den Untersuchungen von E. und O. Fischer ist die Annahme der *Identität* von Malachitgrün und Bittermandelöl gerechtfertigt. Mit beiden Produkten ist wahrscheinlich noch ein *dritter* Farbstoff identisch, welcher nach einer Methode erhalten wird, welcher als eine Combination der beiden anderen betrachtet werden kann. Es ist das grüne Produkt, welches aus Benzoylchlorid und Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink entsteht und von O. Fischer[7]) zuerst erwähnt worden

1) A. Gerber und Uhlmann, Monit. scientif. 1879 Nr. 447 p. 352.
2) Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 292; Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 30 p. 292.
3) Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 28 p. 270.
4) O. Doebner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 2274; 1879 p. 1010, 1462; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 203; 10 p. 351; Dingl. Journ. 235 p. 151.
5) E. und O. Fischer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 791, 796, 1685; Chem. Industrie 1879 Nr. 11 p. 410; Dingl. Journ. 234 p. 424; Chem. Centralbl. 1879 p. 453.
6) Jahresbericht 1878 p. 1059.
7) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 952.

ist. Hinsichtlich der übrigen Details sei auf die Originalarbeiten verwiesen. —

Die Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf aromatische tertiäre Amine und Phenole liess sich die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin[1]) patentiren[2]) (D. R. P. Nr. 4322). Alle aromatischen sogenannten tertiären Monamine liefern bei Einwirkung von Benzotrichlorid bei Anwesenheit von Metallchloriden grüne Farbstoffe, welche ähnlich den Nuancen des Methylgrüns färben, jedoch widerstandsfähiger gegen hohe Temperaturen sind. 3 Th. Bimethylanilin, 2 Th. Benzotrichlorid und $1^1/_2$ Th. festes Chlorzink werden in einem emaillirten Gefäss unter Umrühren 3 Stunden lang auf 110° C. erhitzt; die erhaltene Schmelze wird in geeigneten Gefässen durch Destillation mit Wasserdampf von den flüchtigen Beimengungen gereinigt, der Rückstand durch viel kochendes Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung mit Kochsalz ausgefällt. Der so erhaltene Farbstoff ist, in Wasser oder Spiritus gelöst, direkt für die Zwecke der Färberei und Druckerei brauchbar. Alle sogenannten Phenole, wie Phenol, Naphtol und Resorcin, lassen sich beim direkten Erhitzen mit Benzotrichlorid in gelbe Farbstoffe umwandeln, von denen die aus Phenol und Naphtol entstandenen ein dem Aurin sehr ähnliches Verhalten zeigen, während die aus Resorcin gebildeten dem Fluoresceïn ähnlich sind und mit Brom in gleicher Weise wie Fluoresceïn orange oder roth gefärbte Bromsubstitutionsprodukte liefern. 6 Th. Resorcin werden mit 5 Th. Benzotrichlorid in emaillirten Gefässen mehrere Stunden lang auf 100—120° C. erhitzt und dann wie vorhin behandelt. Der Körper ist in Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und verdünnten Alkalien. Letztere Lösung zeigt beim Verdünnen mit Wasser schwach fluorescirende Eigenschaften und färbt Wolle und Seide direkt gelb. Wird dieses Produkt in Eisessig vertheilt und mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt, die stark essigsaure Lösung darauf in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Produkt mit Wasser gewaschen, in Alkalien gelöst und dann in der bei der Fabrikation des Eosins bekannten Weise gereinigt, so erhält man einen, dem Eosin in jeder Weise ähnlichen Farbstoff. — Oscar Doebner[3]) theilt seine Beobachtungen mit über eine Reihe homologer, in der Methylanilinindustrie beobachteter tertiärer Diamine. Durch Martius erhielt der Verf. eine Probe einer als Nebenprodukt der Malachitgrünfabrikation unter abnormen Verhältnissen beobachteten farblosen Base, die in ihrem gesammten chemischen Verhalten eine entschiedene verwandtschaftliche Aehnlich-

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1494; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 166; Chem. Zeit. 1879 Nr. 31 p. 429; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 387.

2) Jahresbericht 1878 p. 1058.

3) Oscar Doebner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 810; Chem. Industrie 1879 Nr. 10 p. 346.

keit mit einer Base, $C_{19}H_{26}N_2$, zeigte, die A. W. Hofmann und C. A. Martius[1]) unter den Nebenprodukten der Methylanilinfabrikation aufgefunden haben. Sie bildet glänzende verästelte Blätter, Schmelzpunkt 90°, löst sich in stärkeren Säuren und wird durch Alkalien daraus wieder gefällt, wird durch Oxydationsmittel unter Auftreten eines Geruches nach Chinon oxydirt, giebt als schwefelsaures, besser essigsaures Salz mit Braunsteinpulver eine vorübergehende braune Färbung und wird durch Jod vorübergehend smaragdgrün gefärbt. Diese Aehnlichkeit im Verhalten erklärt sich durch die Zusammensetzung $C_{17}H_{22}N_2$, wonach die Base das niedrigere Homologe der obigen ist. Synthetisch gelang ihre Darstellung durch Einwirkung von Methylenjodid auf Dimethylanilin

$$CH_2J_2 + 2\,C_8H_{11}N = C_{17}H_{22}N_2 + 2\,HJ.$$

Hiernach dürfte ihr die Constitutionsformel $CH_2 < {C_6H_4N(CH_3)_2 \atop C_6H_4N(CH_3)_2}$ zukommen, welche einem tetramethylirten Derivate des Diamidophenylmethans, $CH_2(C_6H_4NH_2)_2$, entspricht. — Nach diesen Erfahrungen wurde auch die Synthese der Base $C_{19}H_{26}N_2$ versucht und durch Aceton, $(CH_3)_2CO$ (statt Acetonchlorid, $(CH_3)CCl_2$), an Stelle des Methylenjodides bewirkt:

$$ {CH_3 \atop CH_3} > CO + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 = {CH_3 \atop CH_3} > C < {C_6H_4N(CH_3)_2 \atop C_6H_4N(CH_3)_2} + H_2O,$$

womit zugleich die Constitutionsformel gegeben ist. —

Ueber Cer-Anilinschwarz bringt H. Bührig[2]) einige Notizen. Dieses Schwarz, auf welches schon K. Kruis[3]) als eines der schönsten und ächtesten Anilinschwarze aufmerksam gemacht hat, fand bisher keine Anwendung in den Druckereien, erstens weil der Preis der Cer-Verbindungen den Kupferverbindungen und den durch ihre ungemein grosse Wirksamkeit sehr billigen Vanadinverbindungen gegenüberstand, und zweitens, weil Niemand darauf kam, ein für die Druckerei brauchbares billiges Cersalz darzustellen. Dadurch, dass jetzt dieser Uebelstand gehoben ist und sich jede Druckerei leicht und ohne grosse Kosten die nöthigen Cer-Verbindungen darstellen kann, wird sich wol das Cer-Anilinschwarz auch Bahn brechen und namentlich dem Vanadin-Anilinschwarz gefährliche Concurrenz machen. In der Kattundruckerei von Jacob Lytsche in Petersburg wird schon seit über einem Jahre mit dem besten Erfolge Cer-Anilinschwarz gedruckt. Das verwendete Cersalz ist schwefelsaures Ceroxydul, das durch Auflösen des bei Riddarhytta in Westmannland in Schweden in bedeutenden Massen vorkommenden Cerits gewonnen wird. Cerit besteht, wie bekannt, aus ca. 20 Proc. SiO_2, 60 Proc. CeO, ca. 7 bis

1) Jahresbericht 1873 p. 786.

2) H. Bührig, Dingl. Journ. 231 p. 77; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 17 p. 148; Chem. Zeit. 1879 Nr. 10 p. 115; Muster-Zeit. 1879 Nr. 10 p. 74; Chem. Centralbl. 1879 p. 415.

3) Jahresbericht 1874 p. 897.

8 Proc. LaO und DiO, das Uebrige ist Wasser, etwas FeO, CaO und Spuren von CuO. Nach dem Behandeln des Cerits mit Schwefelsäure wird die erhaltene Masse mit Wasser ausgelaugt und filtrirt, um von der ausgeschiedenen Kieselsäure zu trennen. Die so erhaltene Lauge ist zur sofortigen Verwendung vollständig geeignet. Da sich der Cerit sehr schwierig löst, so muss er natürlich sehr fein gepulvert werden. Das Aufschliessen nimmt Verf. in Bleischalen vor und schreibt als am günstigsten folgende Mengenverhältnisse und folgendes Verfahren vor: 1 Kilogrm. Ceritpulver wird mit 1 Kilogrm. englischer Schwefelsäure zu einem dicken Brei verrührt und dann auf einem Sandbade mehrere Stunden unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Die Masse bläht sich stark auf und es verdampft ein Theil der Säure; eine hellgraue feste Masse bleibt zurück. Dieselbe wird sodann gepulvert und abermals mit 250—300 Grm. Schwefelsäure angerührt, um mehrere Tage an einem warmen Orte stehen zu bleiben. Hierauf wird abermals einige Stunden erhitzt und schliesslich die überschüssige Schwefelsäure vollständig abgeraucht. Der auf diese Weise gut aufgeschlossene Cerit wird sodann mit Wasser extrahirt, indem man das Ceritpulver in kleinen Portionen in kaltes Wasser einträgt, in das man zweckmässig etwas Eis geworfen hat. Die beim Lösen der Salze frei werdende Wärme ist eine sehr bedeutende, und tritt in heissem Wasser leicht ein Zusammenbacken des Pulvers ein, wodurch dann das Auslaugen wesentlich erschwert ist. Nach 1—2 Tagen ist das Wasser mit Salzen gesättigt, es wird decantirt und auf den Bodensatz neues Wasser gegeben, bis alle Salze gelöst sind. Aus 1 Kilogrm. Cerit bekam Verf. durchschnittlich 20 Liter Lauge, die direkt zur Farbe verwandt werden können. Durch vergleichende Versuche weist dann Verf. noch die Unschädlichkeit der anwesenden Lanthan- und Didymverbindungen nach und giebt einen vergleichenden Kostenanschlag zwischen dem Vanadinverfahren und dem Cerverfahren. Danach stellt sich allerdings die Verarbeitung von 100 Kilogrm. Anilinsalz nach dem Cerverfahren nur um 98 Pf. billiger als nach dem Vanadinverfahren. Doch soll das Schwarz nach dem Cerverfahren etwas ächter sein als das Vanadinschwarz und das Grau nach dem Cerverfahren etwas schöner als das Grau nach dem Vanadinverfahren. — Justus Wolff[1]) giebt folgende Vorschrift zur Darstellung von reinem Nigrosin. Eine Mischung von 22 Thln. eines Anilinsalzes (aus chemisch reinem Anilin dargestellt) mit 12 Thln. syrupartiger Arsensäure (70 Proc. trockne Säure enthaltend) wird in einem emaillirten oder gläsernen Gefässe unter Umrühren etwa 4 bis 5 Stunden lang auf 190° C. erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Temperatur auf 220 bis 240° erhöht und darauf erhalten, bis eine gezogene Probe sich in neutralem kochenden Wasser mit rein gelblicher

---

1) Justus Wolff, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1021 p. 269, 273; XL Nr. 1023 p. 3; 1028 p. 59; Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 290; 9 p. 319; Dingl. Journ. 233 p. 325, 416; Chem. Centralbl. 1879 p. 781.

Färbung löst. Hierauf wird so viel Natronlauge unter Umrühren zugegeben, dass alle Säuren in der Schmelze neutralisirt werden, und das dadurch in Freiheit gesetzte unveränderte Anilin (mit etwas Diphenylamin) vollständig durch Dampf abgetrieben. Die zurückbleibende Nigrosinbase wird von der überstehenden Lösung getrennt, wiederholt gewaschen, gepulvert und mit Wasser, welches etwas mehr Salzsäure enthält, als zur vollständigen Neutralisation der Nigrosinbase nöthig ist, so lange gekocht, bis beinahe Alles gelöst ist. Die dadurch erhaltenen filtrirten Lösungen werden mit Kochsalz versetzt, wodurch der Farbstoff niedergeschlagen wird. Nach dem Erkalten wird derselbe auf Filter gesammelt, gewaschen, wiederum in schwach angesäuertem kochenden Wasser gelöst und dann mit Kochsalz niedergeschlagen. Der so erhaltene Farbstoff wird mehrere Male in destillirtem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und erkalten gelassen; der durch Erkalten ausgeschiedene Farbstoff stellt reines Nigrosin dar. Wenn die Reaktion sorgfältig geleitet wird, dann löst sich die Nigrosinbase nach vollständiger Neutralisation mit Salzsäure in mit Salzsäure schwach gesäuertem kochenden Wasser (nach mehrstündigem Kochen) beinahe vollständig. Das aus chemisch reinem Anilin erhaltene Nigrosin ist ein tiefblauer Farbstoff, während solches aus Anilin, welches Toluidin, wenn auch in geringen Mengen, enthält, schwarze Farbstoffe darstellt. Je mehr Toluidin im Anilin enthalten ist, um so schwärzer und dann brauner wird das durch diese Mischung erzeugte Nigrosin. Das reine blaue Nigrosin löst sich in neutralem Wasser mit dunkelblauer Farbe, welche durch Zugabe von Säuren (Salzsäure) schöner und heller wird. Seine Lösungen in angesäuertem Wasser besitzen eine starke blutrothe Fluorescenz, welche durch Säurezugabe verstärkt wird, und alle blauen und schwarzen Nigrosine besitzen dieselbe in höherem oder geringerem Grade. Dieselbe ist manchmal so auffallend, dass eine saure Lösung davon, die so schwach ist, dass beim Durchsehen durch dieselbe kaum eine Färbung wahrgenommen werden kann, und bei auffallendem Sonnenlichte vor einem schwarzen Grunde den Anschein hat, als ob kleine Theilchen metallischen Kupfers in der Flüssigkeit schwebten und sich herumbewegten. Die schwach angesäuerten Lösungen färben bei etwa 80° Wolle, Seide, Baumwolle, Rheafaser und andere Stoffe blau; der Farbstoff geht dabei sehr langsam an die Faser, besonders an Seide und Wolle; je mehr Säure zum Bade zugesetzt wird, um so langsamer geht das Nigrosin an die Faser. Ist das Bad stark genug, so kann man Seide, Wolle, Rhea- und manche andere Fasern schön blauschwarz (welches Luft, Licht und Seife, nicht aber dem Walkprocess widersteht) in 1 bis 1½ Stunden färben, und da der Farbstoff sehr langsam angeht, so fallen die Färbungen äussert gleichförmig und ohne alle Flecken aus. Baumwolle ächt schwarz damit zu färben, ist bis jetzt nicht gelungen, aber es steht zu erwarten, dass es doch noch möglich sein wird, wenn nur einmal die richtige Beize und das richtige Verfahren gefunden ist. (Bezüglich der übrigen Arten von Anilinschwarz und der theoretischen

Auseinandersetzungen über die Constitution dieser Verbindungen sei auf die Originalarbeiten verwiesen. D. Red.) —

Mit Bezugnahme auf seine früheren Mittheilungen [1]) bringt S. Grawitz [2]) Mittheilungen über die Einwirkung der Chromsalze auf Anilinsalze bei Gegenwart von Chloraten. Vor längerer Zeit wurde auf die ausserordentliche Wirksamkeit der Vanadinsalze hingewiesen, welche mit Anilinsalzen bei Gegenwart von Chloraten rasch die Bildung von Anilinschwarz bewirken, selbst wenn sie nur in verschwindend kleiner Menge vorhanden sind. Das Vanadin ist selten und theuer, und man hat bis jetzt vergeblich gesucht, ein Ersatzmittel für dasselbe zu finden, ohne dabei an das Chrom zu denken, obwol dasselbe ihm in mancher Hinsicht so nahe steht. Der Verf. behauptet nun gefunden zu haben, dass die Chromsalze mit einer fast noch grösseren Energie als die Vanadinsalze wirken. $^1/_{10}$ Milligrm. zweifach chromsaures Kali auf 125 Grm. Anilin in 1 Liter Wasser gelöst, bildet noch Schwarz. Der Versuch ist sehr leicht auszuführen. In der Industrie wird der Gebrauch der Chromsalze gegenüber den Vanadinsalzen grosse Vortheile gewähren, was nicht näher erörtert zu werden braucht. Indess besitzt dieses Verhalten auch ein wissenschaftliches Interesse, indem man bisher annahm, dass jene Eigenschaft der Vanadinsalze für dieselben charakteristisch sei und selbst zur qualitativen Probe vorgeschlagen worden ist. G. Witz [3]) erhielt bei der Prüfung der Angaben von Grawitz über die Wirksamkeit der Chromate bei der Bildung des Anilinschwarz mangelhafte Resultate. Nach seiner Ansicht kann dies auch nicht anders sein, weil das Chrom in seinen verschiedenen Verbindungen besonders als Kaliumchromat auf das Chloratgemenge, mit dem man beim Färben arbeitet, bei der Temperatur, die man anwendet, unwirksam ist, während das Vanadin in kleinen Mengen auf unbegrenzte Mengen Chlorat wirkt. Man kann dies dadurch erklären, dass das Vanadin in verschiedenen Oxydationsstufen auftritt, welche eine vermittelnde Rolle übernehmen, indem sie ohne Unterlass dem Chlorate Sauerstoff entziehen, um denselben dann an einen Theil des Wasserstoffes des Anilins zu übertragen, wodurch dies in den Farbstoff umgewandelt wird; das Vanadin bleibt während der ganzen Zeit gelöst und verliert nichts von seiner Energie. Die Chromate dagegen reduciren sich in Berührung mit dem Anilinsalze zu unlöslichem Chromoxyd, welches sich gegen das Chlorat völlig inaktiv verhält. — Darauf hin spricht sich Grawitz [4]) in der Weise aus, dass die verschiedenen Chromverbindungen nicht nur unfähig sind, bei Gegenwart von Chlo-

1) Jahresbericht 1878 p. 1060.
2) S. Grawitz, Compt. rend. LXXXVII p. 844.
3) G. Witz, Compt. rend. LXXXVIII p. 816; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 240; Chem. Centralbl. 1879 p. 390.
4) Compt. rend. LXXXVIII p. 922; Monit. scientif. 1879 Nr. 448 p. 454; Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 24 p. 235; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 47; Chem. Centralbl. 1879 p. 262.

raten mit Anilinsalzen Schwarz zu bilden, sondern durch ihre Gegenwart sogar schädlich auf Mischungen für Schwarz einwirken. Eine derartige Behauptung steht aber in Widerspruch mit den Resultaten, welche nach des Verf.'s Angaben erhalten worden sind. Er giebt an, dass das Chrom als chromsaures Salz und nicht als Sesquioxyd angewendet werden muss. Misst man in Form einer titrirten Lösung $^1/_{10}$ Milligrm. chromsaures Kali und verdünnt auf 1 Liter, so tritt, wenn diese Lösung nicht alkalisch ist, Reduktion der Chromsäure durch die organische Substanz ein. Dies ist es ohne Zweifel, wodurch Witz getäuscht worden ist. Man muss deshalb die Lösung alkalisch machen. Folgende Mischung: 75 Grm. chlorsaures Kali, 150 Grm. Anilinsalz, 1 Milligrm. neutrales chromsaures Kali und ein wenig Ammoniak, bleibt völlig klar und farblos, aber die Schriftzüge, welche man damit auf Papier macht, werden nach 24 Stunden bei etwa 30° schön schwarz. Die Färbung des Papieres tritt selbst dann noch ein, wenn man nur $^1/_{10}$ der obigen Chromatmenge anwendet. Witz versichert, dass das Vanadin mit grösserer Energie wirke und dass man davon viel geringere Mengen brauche. Andererseits giebt er an, dass die Wirkung des Vanadiums nur in saurer Flüssigkeit eintritt. Unter dieser Bedingung ist aber zur Hervorbringung der Färbung überhaupt gar kein anderes Metall nöthig. Durch die Reaktion des Kaliumchromates auf freie Salzsäure entwickelt sich Chlor und Sauerstoffverbindungen desselben, welche ausreichen, um das Schwarz ohne Intervention von Vanadin oder Chrom zu erzeugen. Verf. hält es daher für durchaus erwiesen, dass es das Chromat ist, welches die Reaktion des alkalischen Gemenges auf das Gewebe bewirkt: andererseits hält er es für durchaus nicht erwiesen, dass das Vanadin in so äusserst geringer Menge nöthig und wirksam ist; denn wenn man eine Lösung von 5 Grm. Chlorat in 100 Cubikcentim. Wasser auf 10 Grm. reines Anilinöl, gelöst in 20 Cubikcentim. reiner Salzsäure, giesst, so bildet sich augenblicklich ein grüner Niederschlag. Vom praktischen Gesichtspunkte aus müsste endlich, wenn die Chromverbindungen bei der Bildung des Schwarz schädlich wären, dieser schädliche Einfluss um so mehr auftreten, je grösser die Menge des Chroms wäre. Verf. druckte ein angemessen verdicktes Gemenge von 150 Grm. neutralem Anilinsalz, 50 Grm. Kaliumchlorat und 50 Grm. gelbem Chromat auf und fand, dass das Schwarz auf dem Gewebe in weniger als 3 Minuten bei 60° vollkommen entwickelt war, während sich das Gemenge selbst nicht färbte. Es kann also kein Zweifel über den Sinn der Reaktion und über die Rolle des Metalles bestehen. Es ist nicht das Chromat, welches das Anilin oxydirt und sich in Berührung mit dem Chlorate wieder oxydirt, sondern es sind die Produkte der Zersetzung des Chlorates durch das Chromat, eine Zersetzung, welche nach dem Trocknen auf dem Gewebe sofort erfolgt, während sie innerhalb des Gemenges nicht eintritt. Das im Anfange alkalische Gemenge kann durch die Reaktion nicht sauer werden und diese Eigenschaft ist sehr wichtig, denn selbst die zartesten Gewebe werden dadurch nicht an-

gegriffen und ausserdem kann man das Schwarz direkt dämpfen, wodurch es möglich wird, dasselbe mit allen Dampffarben zu verbinden. — R. Kayser[1]) (in Nürnberg) hat seine Arbeiten über Anilinschwarz (Nigranilin)[2]) in erweiterter und vervollständigter Form veröffentlicht. Wir verweisen auf die (preisgekrönte) Originalarbeit. Von besonderer Wichtigkeit sind die von dem Verf. dargestellten Sulfosäuren des Nigranilins[3]). —

Herstellung neuer Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoderivate von Toluidinen und Xylidinen auf Amine, Amide und Phenole liessen sich Roussin und Poirrier[4]) patentiren (E. P. Nr. 4491). Die Diazoderivate werden wie folgt hergestellt: Die Toluidine (Ortho- oder Para-) werden zunächst bei einer Temperatur von ca. 180° mittelst rauchender Schwefelsäure in ihre Sulfosäureverbindung umgewandelt. (Die Reaktion ist beendigt, wenn Tropfen der Flüssigkeit, in alkalisches Wasser gegossen, keinen Niederschlag von Toluidin mehr hervorrufen.) Die so erhaltene Sulfosäure wird durch kaltes Wasser niedergeschlagen und die krystallinische Masse nach dem Trocknen in das Natronsalz übergeführt. Dieses Natronsalz in wässeriger Lösung wird darauf mit einer wässerigen Lösung von Natriumnitrit in gleichen Aequivalenten vermischt. In diese Mischung giesst man bei heftigem Umrühren eine Lösung, die ein Fünftel concentrirter Schwefelsäure enthält, bis alles Natron der beiden Salze in Natriumsulfat umgewandelt ist. Das so gebildete Diazoderivat bleibt in Lösung, wenn die Flüssigkeit nur wenig concentrirt ist; im entgegengesetzten Falle wird es theilweise ausgeschieden. Herstellung der Farbstoffe: 1) Einwirkung der obigen Diazoderivate auf α-Naphtol. Die beiden Stoffe lässt man 24 Stunden lang kalt unter fortwährendem Umrühren in Wasser auf einander wirken. Der gebildete Farbstoff wird auf ein Tuch gebracht, getrocknet, mit kaltem Wasser gewaschen und gepresst. Die resultirende compakte Masse wird getrocknet und zu Pulver zerkleinert; dieser Farbstoff färbt Wolle und Seide mit mohnrother Farbe. 2) Einwirkung der Diazoderivate auf β-Naphtol. Das Diazoderivat und das β-Naphtol, welches vorher in alkalischem Wasser gelöst wurde, werden in gleichen Aequivalenten gemischt. Sofort entsteht ein Orange-Farbstoff, welcher durch Krystallisation oder Niederschlagen mittelst Kochsalz gereinigt und dann getrocknet wird. 3) Einwirkung der Diazoderivate auf Diphenylamin. Ein fein vertheiltes

---

1) R. Kayser, Verhandl. zur Beförderung d. Gewerbfleisses 1879 p. 217; Mittheil. des Bayer. Gewerbemuseums zu Nürnberg 1879 Nr. 9 p. 33; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 244; Monit. scientif. 1879 Nr. 454 p. 1103; Chemic. News 1879 Nr. 1038 p. 191.

2) Jahresbericht 1876 p. 977.

3) Vanadinsaures Ammoniak, chemisch rein, ist in beliebigen Quantitäten per Kilogrm. 400 Mark zu beziehen von H. G. Sörensen in Stockholm.

4) Roussin und Poirrier, Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 292; Chem. Zeit. 1879 Nr. 48 p. 721.

Aequivalent des Diphenylamins wird 24—48 Stunden mit einer wässerigen Lösung umgerührt, die ein Aequivalent des Diazoderivats von der Sulfoverbindung des Toluidins enthält. Die Reaktion ist beendigt, wenn eine geringe Menge der Mischung sich gänzlich in ammoniakalischem Wasser löst. Der fernerhin wie oben behandelte Farbstoff giebt Schattirungen eines schönen hellen Gelbs. Ein analoges Gelb erhält man, wenn man das Diphenylamin durch Anilin, Toluidin oder Xylidin ersetzt. Wenn man unter 2) das β-Naphtol durch Phenolsulfosäure ersetzt, erhält man einen gelben Farbstoff. Ersetzt man unter 3) das Diphenylamin a) durch Phenylendiamin, so erhält man einen bräunlichen Farbstoff, und b) durch Dinaphtylamin und Naphtylenamin, so erhält man rothe Farbstoffe. Ein Aequivalent von Methylanilinsulfat, kalt auf eine Lösung eines Aequivalents des Diazoderivats von Toluidin wirkend, bringt einen orange-rothen Farbstoff hervor, welcher krystallisirt, sobald die vorher zum Sieden erhitzte Flüssigkeit sich abgekühlt hat. Die aus Toluidinen und Xylidinen hergestellten Farbstoffe unterscheiden sich in ihren Nüancen nur wenig von einander. (Das Wesentlichste des vorstehenden Patentinhaltes ist unseres Erachtens den schönen Arbeiten von N. Witt — Jahresbericht 1877 p. 884 und 886 — entlehnt, mit Berücksichtigung des von dem Farbwerke Höchst a/M. — Jahresbericht 1878 p. 1098 — genommenen Patentes. d. Red.) — R. Nietzki und Otto N. Witt[1]) stellten Amidoderivate des Diphenylamins dar. —

Ein Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung gechlorter Chinone auf secundäre und tertiäre aromatische Monamine liessen sich Meister, Lucius und Brüning[2]) (in Höchst a. M.) patentiren (D. R. P. Nr. 8251). Zur Darstellung dieser Farben verwenden die Patentinhaber hauptsächlich das Tri- und Tetrachlorchinon oder das rohe Chloranil, wie es nach Graebe durch Behandeln von Phenol mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten wird. *Violette Farbstoffe* werden aus den mono- und dimethylirten Basen der Benzolreihe erzeugt. In zwei Theile Dimethylanilin z. B. wird nach und nach unter Umrühren ein Theil Chloranil eingetragen, längere Zeit auf 60—70° C. erwärmt; es resultirt, unter Salzsäureentwickelung, eine kupferglänzende Masse. Die Schmelze wird, um das überschüssige Dimethylanilin zu entfernen, mit Wasser ausgekocht und der Farbstoff alsdann durch Auflösen der Schmelze mit drei Theilen Spiritus und Fällen der Lösung mit Wasser rein erhalten. Er ist getrocknet und zerrieben ein metallglänzendes Pulver und färbt in alkoholischer Lösung Wolle und Seide violet. Wasserlöslich ist die Sulfosäure desselben. *Blaue Farbstoffe* bilden sich bei der Einwirkung von Chloranil auf tertiäre Basen vom Typus Methyldiphenylamin und

1) R. Nietzki und Otto N. Witt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1399; Chem. Industrie 1879 Nr. 10 p. 346.

2) Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 30 p. 292; Chem. Industrie 1879 Nr. 12 p. 429; Dingl. Journ. 235 p. 316.

deren Homologe. Zur Darstellung dieser Farbstoffe erhitzt man z. B. zwei Theile Methyldiphenylamin mit einem Theile Chloranil längere Zeit im Wasserbade, bis die Masse zähflüssig geworden; alsdann noch so lange auf 120—130° C., bis eine Probe sich nach dem Erkalten pulvern lässt. Die Schmelze wird zuerst einigemal mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen, welche alles unveränderte Methyldiphenylamin aufnimmt. Dann wird dieselbe in zehn Theilen Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit Wasser gefällt. Das in Wasser unlösliche Blau scheidet sich aus und wird nach dem Filtriren getrocknet. Es ist ein sammtviolettes Pulver, löst sich in Alkohol mit rein blauer Farbe und färbt Seide und Wolle bedeutend reiner als Triphenylrosanilin. *Grüne Farbstoffe* bilden sich bei der Einwirkung von Chloranil auf das benzylirte Diphenylamin und dessen Homologe, Benzyltolylphenylamin u. s. w.; z. B. drei Theile Benzyldiphenylamin werden auf dem Wasserbad auf 60° C. erwärmt und unter Umrühren nach und nach ein Theil Chloranil eingetragen und die Masse so lange auf 60—80° C. erwärmt, bis eine erkaltete Probe sich brechen lässt. Die Schmelze bildet dann eine violetschwarze Masse, die sich in Alkohol mit gelbgrüner Farbe löst. Zur Reinigung des Farbstoffes wird die Schmelze in fünfzig Theilen Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und mit 2,5 Theilen Wasser und einem Theil Salzsäure von 1,2 spec. Gewicht versetzt. Der Farbstoff fällt als dunkler Harzkuchen aus und ist, getrocknet und zerkleinert, ein dunkelgrünes Pulver, das sich in Sprit mit dunkelgrüner Farbe löst; er färbt jedoch in diesem Zustand unbefriedigend; die Sulfosäuren jedoch geben gute Farbstoffe. — Papst und Girard[1]) nahmen ein Patent (D. R. P. Nr. 6034) auf ein Verfahren zur Darstellung aromatischer Diazoverbindungen unter Anwendung der sogenannten Bleikammerkrystalle. Das Verfahren beruht auf der Einwirkung der Nitrosulfonsäure (Nitroschwefelsäure, Bleikammerkrystalle) oder aus derselben durch Destillation mit Kochsalz oder dem Chlorid irgend eines anderen Metalles leicht zu erhaltenden Nitrosylchlorids auf aromatische Amidoverbindungen, wie Anilin, die Toluidine, Xylidine, Naphtylamine, Phenylen- und Toluylendiamine, die Amidoverbindungen der Phenole, Chinone etc. An Stelle der Chlorverbindung des Nitrosyls kann man auch die Verbindung des Nitrosyls mit Brom, einem Essigsäure- oder Salpetersäurerest anwenden, wie dieselben bei der Destillation von Bleikammerkrystallen mit den Bromiden, Acetaten oder Nitraten des Natriums, Calciums oder des Bleies erhalten werden. Die sich entwickelnden Dämpfe werden entweder zunächst in einer Kältemischung verdichtet oder direkt angewendet. Will man z. B. die Diazoverbindungen eines der drei bekannten Toluidine darstellen, so löst man das Toluidin in Essigsäure oder Benzol und behandelt diese Lösung mit dampfförmigem Nitrosychlorid. Eine zu starke Temperaturerhöhung

1) Papst und Girard, Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 49; 6 p. 202; Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 23 p. 221; Chem. Zeit. 1879 Nr. 28 p. 383; Dingl. Journ. 233 p. 432; Bullet. de la soc. chim. 1879 XXX p. 531.

wird durch Kühlen mit kaltem Wasser oder Eis verhindert. Nach beendigter Reaktiou fällt man das gebildete Produkt aus der Lösung mit kaltem Wasser oder einer Kochsalzlösung, wenn anders es nicht ohne weiteres auskrystallisirt. Die so dargestellte Diazo- oder Amidodiazoverbindung wird auf einem Filter gesammelt. Bei der Umwandlung von Sulfoamidoverbindungen in Sulfodiazoverbindungen kann man die ersteren (z. B. Sulfanilsäure) in Alkohol suspendirt, direkt mit den Bleikammerkrystallen erhitzen, das dabei resultirende Produkt ist die Sulfodiazoverbindung. — Aus einer interessanten Abhandlung über die vom Diazobenzol sich ableitenden Farbstoffe, welche der um die Herstellung der Diazofarbstoffe hochverdiente O. Witt[1]) der *Chemical Society* vorlegte, geben wir folgenden Auszug. Zunächst erinnert er an seine früheren Mittheilungen[2]) über die zwischen der chemischen Constitution und der Färbekraft gewisser aromatischer Verbindungen bestehenden Beziehungen. Als erstes Glied dieser Verbindungsreihen behandelt er das Diazobenzol

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_5.$$

Diese tief gelb gefärbte Substanz ist, weil ohne eine salzbildende Gruppe, zum Färben nicht geeignet; sie erlangt jedoch alle Eigenschaften eines Farbstoffes durch Einführung der Amido- oder Oxygruppe in ihr Molekül und zwar wächst die Färbekraft, resp. das Adhäsionsvermögen dieser Körper zur Textilfaser mit der Zahl dieser salzbildenden Gruppen innerhalb des Moleküls. Seit mehreren Jahren schon sind nun das Amidoazobenzol[3]) und das Triamidoazolbenzol als derartige Substanzen bekannt; die erstere besitzt eine prachtvoll lichtgelbe Farbe von geringer Beständigkeit, die zweite ist zwar widerstandsfähig, jedoch dunkel. Seitdem ist noch die intermediäre Verbindung, das Diamidoazobenzol, hergestellt und als Chrysoïdin[4]) in den Handel gebracht worden. Es verbindet dieser Körper die Echtheit der Triamidoderivate mit der Schönheit der Diamidoverbindungen. Griess hat dann gezeigt, dass man auch die den Amidoderivaten entsprechenden Oxyderivate der Diazobenzolverbindungen herstellen kann und zwar durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die correspondirenden Phenole. Die so entstehenden Körper sind gleichfalls Farbstoffe. Diese Reaktionen eröffnen eine fast unbegrenzte Aussicht auf das Heer der hier möglichen Farbstoffe und seit der Veröffentlichung der Hofmann'schen Abhandlung über das Chrysoïdin beschäftigen sich fast alle technischen Farbstoff-

1) O. Witt, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1005 p. 90; XL Nr. 1036 p. 169; Monit. scientif. 1879 Nr. 450 p. 579; 453 p. 1013; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 89; 6 p. 201; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 258; Berichte der österr. Gesellschaft zur Förderung der chem. Industrie 1879 Nr. 1/2 p. 19; Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 14 p. 136; Dingl. Journ. 232 p. 273.

2) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 964.

3) Monoamidoazobenzol ist Anilingelb, Triamidoazobenzol ist Phenylenbraun; vergl. Jahresbericht 1877 p. 885.

4) Jahresbericht 1877 p. 885.

Laboratorien mit der Herstellung dieses Stoffes. Seit der ersten Veröffentlichung des Verf.'s über das Chrysoïdin als Prototyp dieser Körper sind von ihm noch folgende, jenem äusserst ähnliche Verbindungen dargestellt und untersucht worden: Ortho-Tolyl-Phenylen-Chrysoïdin, Para-Tolyl-Phenylen-Chrysoïdin, Phenyl-Toluylen-Chrysoïdin, Ortho-Toluylen-Chrysoïdin, Para-Tolyl-Toluylen-Chrysoïdin, Phenyl-Toluylen-Chrysoïdin-Sulfosäure, Alpha-Naphthyl-Phenylen-Chrysoïdin-Sulfosäure, Alpha-Naphthyl-Toluylen-Chrysoïdin-Sulfosäure. Einer jeden basischen Verbindung entspricht eine nach dem Farbton und der Constitution ähnliche saure Verbindung, die an der Stelle der Amidogruppe die Hydroxylgruppe besitzt. Eine solche dem Chrysoïdin entsprechende saure Verbindung ist von Baeyer und Jäger dargestellt und von Typke näher untersucht; sie zeigt zwar eine sehr schöne Farbe, ist aber unbeständig. Der Verf. führt in diesen Körper die Sulfosäuregruppe ein und zwar durch Behandlung von Resorcin mit Paradiazobenzolsulfosäure. Der Körper ist dann von P. Griess[1]) näher beschrieben und in seiner Constitution für identisch mit Metadiazooxylbenzolsulfosäure gefunden worden. Das Natriumsalz dieser Säure wird in den Handel gebracht unter dem Namen „Tropaeolin O“ [2]). Durch eine ähnliche Reaktion erhielt man vom Phenol aus die Monoxyazobenzolsulfosäure, deren Natriumsalz als „Tropaeolin Y“ im Handel vorkommt. Das Tropaeolin OOO Nr 1 ist das Natriumsalz der Oxy-Alpha-Naphthyl-Sulfosäure und das Tropaeolin OOO Nr. 2 ist das Natriumsalz der Oxy-Beta-Naphthyl-Azo-Phenyl-Sulfosäure. Das Tropaeolin OOOO ist isomer mit dem Tropaeolin OOO Nr. 1 und Nr. 2. Eine andere Klasse von Azofarbstoffen erhält man durch Einführung von einer oder mehreren Sulfosäuregruppen in das Molekül der Amidoazobenzole. Man erhält so durch Einwirkung von Paradiazobenzolsulfosäure auf Dimethylanilin einen Farbstoff, an dem zunächst die basischen Eigenschaften zwar zu sehr entwickelt sind, doch lassen sich dieselben herabstimmen, wenn man die beiden Methylgruppen durch Phenyl ersetzt. Es resultirt so einer der schönsten Azofarbstoffe, der bekannt ist als „Tropaeolin OO“. Der Verf. beschreibt dann eingehend Darstellung und Reinigung des Phenylamidoazobenzols, welches in reinem Zustande die Form von goldgelben Blättchen oder Nadeln aufweist, deren Schmelzpunkt bei 82° liegt, die in Benzol, Alkohol und Aether sich lösen. Durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Diphenylamin wird das Tropaeolin OO erhalten und zwar als eine kräftige, gut charakterisirte Salze bildende Säure. Eine grössere Zahl dieser Salze wird dann näher beschrieben. Im Verlaufe der hieran sich knüpfenden Diskussion erwähnt noch Witt, dass die meisten der von ihm beschriebenen Farbstoffe und insbesondere deren Schwefelsäurederivate hauptsächlich nur zur Färbung von Seide und Wolle geeignet

1) Chem. Industrie 1879 Nr. 1 p. 9.
2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1061 und 1080.

sind; doch färben die Amine auch Baumwolle. Die in das Molekül dieser Farbstoffe eingeführten Sulfosäuregruppen schwächen in der Regel deren Farbintensität, erhöhen aber die Beständigkeit der Farbe. Mit der Zahl der Oxy- und Amidogruppen steigt die Farbintensität, doch trifft dies nicht zugleich auch für die Schönheit der Farbe zu. Im Allgemeinen aber lässt sich sagen, dass, je grösser das Molekül einer Farbstoffverbindung, um so näher liegt die Farbe gegen das violette Ende des Spectrums. Auch scheint die gegenseitige Lage der salzbildenden Gruppen die Farbe zu beeinflussen, insofern dieselbe um so kräftiger ist, je näher die salzbildenden Gruppen zusammenstehen. — A. Kopp[1]) giebt die Fortsetzung seiner Schilderungen der Azofarben[2]). — Kielmeyer[3]) giebt eine geschichtliche Uebersicht der Darstellung der Azofarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der Arbeiten des intellectuellen Urhebers dieser Farben, J. P. Griess[4]) (in Stapenhill). — F. Graessler[5]) (in Cannstatt) liess sich ein Verfahren zur Darstellung der Amidoazobenzol-Sulfosäuren patentiren (D. R. P. Nr. 4186 u. 7094). Die gelbfärbenden Salze des Amidoazobenzols (Azodiphenyldiamin, Amidodiphenylimid) und des Amidoazotoluols haben wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit bisher in der Färberei keine Verwendung finden können. Dagegen liefern die Sulfosäuren dieser Basen beständige, gelbe Farbstoffe. Diese Sulfosäuren sind durch Einwirkung von 3—5 Thln. rauchendem Vitriolöl auf 1 Th. Azoamidosalz (vorzugsweise salzsaures Amidoazobenzol) bei gewöhnlicher Temperatur oder sehr mässiger, 90—100° nicht überschreitender Erwärmung zu erhalten. Nach dem Auswaschen und Neutralisiren der überschüssigen Säure, löst man in Alkali und dampft ab. Unter Amidoazobenzol versteht man das Benzolderivat $C_{12}H_9(NH_2)N_2$, welches aus Anilin durch Einwirkung von salpetriger Säure, bez. durch Einwirkung von Nitriten auf Anilinsalze sich bildet und die Eigenschaft besitzt, mit Säuren Salze zu bilden, im Gegensatz zu dem damit isomeren Diazoamidobenzol, $C_6H_5N_2NH(C_6H_5)$, welches sich nicht mit Säuren verbindet, vielmehr durch dieselben zersetzt wird. Die Beimischung des letztern kann durch energische und länger andauernde Einwirkung der Reagentien in Gegenwart eines Ueberschusses von Anilin vermieden werden. Das Färben geschieht in schwach saurem Bade, und zwar erhält man mit der Amidoazobenzolsulfosäure canariengelbe, mit Amidoazotoluolsulfosäure gelbe, ins Orange ziehende Töne, ferner aus ersterer, mit blau oder blaugrün gemischt, grüne, mit letzterer in Mischung mit roth, gelblichroth. Nach einem Zusatzpatente kann man auch von den Sulfosäureverbindungen

---

1) A. Kopp, Monit. scientif. 1879 Nr. 446 p. 195.
2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 198.
3) Kielmeyer, Dingl. Journ. 234 p. 140—143.
4) Jahresbericht 1878 p. 1078, 1079 und 1137.
5) F. Graessler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 396; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 49; Dingl. Journ. 232 p. 192; 234 p. 422; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 137.

derjenigen Körper ausgehen, von denen das Amidoazobenzol abgeleitet wird. So kann man die Sulfanilsäure darstellen, diese in Diazobenzolsulfosäure überführen und aus letzterer die Amidoazobenzolsulfosäure erhalten. — Edw. Tust[1]) (von der Firma Bayer & Co. in Barmen) nahm ein Patent (E. P. Nr. 1976) auf die Herstellung von Farbstoffen aus Benzodichlorid ($C_6H_5CHCl_2$). Das Wesentliche des Patentes besteht in der Behandlung des Benzodichlorids mit aromatischen primären, secundären und tertiären Aminen oder Phenolen unter Anwendung eines oxydirenden Mediums, wie z. B. Kupferchlorür. Einen grünen Farbstoff erhält man aus Benzoldichlorid mit Dimethylanilin, ebenso mit Methylphenylanilin; gelbe Farben mittelst Phenol oder Naphtol und dem Fluoresceïn ähnliche Farben mittelst Resorcin oder seiner Isomeren. Arbeitsverfahren: 2 Th. Benzoldichlorid und 3 Th. Dimethylanilin bringt man, mit 1 Th. Kupferchlorür gemischt, in ein mit Emaille-Ueberzug versehenes Gefäss. Die Reaktion wird schliesslich durch 3—4stündiges Erhitzen auf 100° beendet. Die Masse wird nun noch unter Zutritt der Luft einige Stunden hindurch auf 120° erhitzt, sodann in Wasser gelöst, filtrirt und die Farben aus dem Filtrat niedergeschlagen. —

A. Herran und A. Claudé[2]) liessen sich die Darstellung von Farbstoffen aus Nitrobenzol und Anilin mit gewissen Metalldoppelchloriden patentiren (D. R. P. Nr. 7991). Man will dadurch die Herstellung von Anilinfarbstoffen ohne Zuhülfenahme von Arsensäure und gleichzeitig zu einem geringeren Preise als bisher erreichen. Um blaue Farbstoffe zu erhalten, mischt man 2 Th. Anilin und 1—1$^1/_2$ Th. eines metallischen Doppelchlorids, z. B. des Doppelchlorids von Aluminium und Zink, erhitzt und bringt dann 1—1$^1/_4$ Th. Nitrobenzol ein. Unter beständigem Umrühren wird das Gemisch etwa 2 Stunden lang auf einer Temperatur von 160—190° C. erhalten. Man lässt nun abkühlen, behandelt die Masse bis zur vollständigen Lösung entweder mit gewöhnlicher, oder mit Schwefelsäureanhydrid enthaltender, concentrirter Schwefelsäure und giesst dieselbe dann langsam in eine geringe Menge Wassers. Die Sulfate der Metalle bleiben in der Flüssigkeit gelöst, der Farbstoff wird als Sulfoverbindung niedergeschlagen und auf gewöhnliche Weise gesammelt. Um Rothviolet zu erhalten, mischt man 2 Th. Anilin und 1$^1/_4$—1$^1/_2$ Th. eines Doppelchlorids, z. B. von Aluminium und Mangan, erhitzt wie vorhin, setzt 1$^1/_2$—1$^3/_4$ Th. Nitronaphtalin hinzu und erhitzt unter Umrühren etwa 1$^1/_2$ Stunden auf 180°, bis eine genommene Probe ein bronzirtes Aussehen hat. Man behandelt nun die Masse mit heissem Wasser, wodurch das Rothviolet gelöst wird, welches durch Chlornatrium niedergeschlagen wird. Der unlösliche Theil wird wie vorhin

1) Edw. Tust, Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 170; Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 20 p. 192; Chem. Zeit. 1879 Nr. 18 p. 226.

2) A. Herran und A. Claudé, Chem. Industrie 1879 Nr. 12 p. 429; Dingl. Journ. 235 p. 317; Chem. Zeit. 1879 Nr. 50 p. 753.

mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und als Sulfoverbindung gewonnen. Um rothe und graue Farbstoffe zu erhalten, mischt man innig 2 Th. Toluidin des Handels und 1—1$^1/_2$ Th. eines Doppelchlorids, z. B. Aluminiumchlorid und Eisenchlorür, erhitzt wie vorhin, fügt etwa 1$^1/_4$ Th. reines Nitrobenzol oder 1$^1/_2$ Th. Nitrotoluol hinzu und erhitzt wieder auf 190°, bis die Masse teigig wird und eine entnommene Probe bronzirt erscheint und nach dem Abkühlen bricht. Das Resultat dieser Operationen ist eine Mischung von Roth und Grau, welche mit siedendem Wasser behandelt wird. Das Roth ist löslich und krystallisirt, das ungelöst gebliebene Grau wird mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wie vorhin, und als Sulfoverbindung erhalten. Anstatt in den vorherigen Operationen Anilin und Toluidin zu nehmen, kann man auch deren wasserfreie salzsaure Salze oder die Mischung dieser Basen mit ihren wasserfreien salzsauren Salzen anwenden. Diese werden mit Nitrobenzol oder Nitrotoluol und den Doppelchloriden wie vorhin behandelt. Die Farbstoffe sind blau, wenn das salzsaure Anilin oder die Mischung desselben mit reinem Anilin mit Nitrobenzol und Doppelchloriden behandelt wird; sie sind roth, wenn das salzsaure Toluidin oder eine Mischung von diesem mit Toluidin auf Nitrotoluol oder Nitrobenzol und Doppelchloride wirkt. Die im letzten Falle anzuwendende Menge der metallischen Doppelchloride ist um so viel geringer, als die oben in den Beispielen erwähnte, als das Verhältniss des salzsauren Salzes in der Mischung stärker ist. In den obigen zur Darstellung von Roth dienenden Operationen kann man auch Rothorgane erhalten, wenn man die Einwirkung der Hitze verlängert und die Masse einer sehr langsamen Abkühlung unterwirft. —

P. Monnet, F. Reverdin und E. Noelting[1]) stellten Versuche an über das Anilin, die Methyltoluidine und über die Farbstoffe, welche davon deriviren. Lauth beobachtete im Jahre 1861, dass das 1845 von A. W. Hofmann entdeckte unter dem Einflusse oxydirender Agentien einen schönen violetten Farbstoff giebt. Diese Reaktion wurde im Jahre 1868 von Neuem von Poirrier und Chappat studirt, welche zuerst unter Mitwirkung von Bardy das Methylanilinviolet fabrikmässig darstellten, indem sie die Base durch chlorsaures Kali und Jod oder Zinnchlorüroxydirten. Im Jahre 1866 fand Lauth ein Oxydationsverfahren, welches alle übrigen verdrängte. Er liess auf das Methylanilin, das mit einem grossen Ueberschusse von reinem Sand gemengt war, Kupfersalze, z. B. salpetersaures Kupfer oder Kupferchlorid, einwirken. Lange Zeit hindurch stellte das Haus Poirrier allein mit Erfolg das Methylanilinviolet dar, wahrscheinlich weil man sich als Ausgangspunkt eines völlig reinen Anilins bediente und deshalb ein Methylanilin erhielt, welches frei von allen höheren

1) P. Monnet, F. Reverdin und E. Noelting, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 3 p. 116; Monit. scientif. 1879 Nr. 446 p. 209; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1017 p. 229; Dingl. Journ. 231 p. 558; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 90; Chem. Centralbl. 1879 p. 269.

Homologen war. Allein auch wenn man von reinem Anilin ausgeht, kann man Methylanilin erhalten, welches höhere Homologe einschliesst, da diese nach Hofmann und Martius leicht durch molekulare Umlagerung entstehen, wenn man das Trimethylphenylammoniumchlorid oder selbst das Chlorhydrat des Dimethylanilins bei Gegenwart von überschüssigem Methylalkohol erhitzt. A. W. Hofmann veröffentlichte 1873 die Zusammensetzung des Methylanilinviolets und zeigte dessen Indentität mit dem Farbstoffe, welcher durch Einwirkung von Methyljodid auf Rosanilin entsteht. Man könnte daher glauben, dass ein Gemenge von Dimethylanilin und Dimethyltoluidinen sich besser zur Fabrikation von Violet eignen müsste als reines Dimethylanilin; aber Hofmann bestätigte bald darauf die von Lauth ausgesprochene Ansicht, dass man die Bildung höherer Homologen des Dimethylanilins vermeiden müsse und dass diese reine Base allein eine befriedigende Ausbeute an Violet von guter Nüance gebe. Indessen ist die Rolle der methylirten Toluidine noch nicht genügend aufgeklärt und es erscheint wol von Interesse, die verschiedenen Basen im Zustande der Reinheit darzustellen, sie getrennt der Wirkung eines Oxydationsmittels zu unterwerfen und die Farbstoffe zu untersuchen, welche davon deriviren. Aus diesem Grunde haben sich die Verff. mit der Reindarstellung folgender Basen beschäftigt: Monomethylanilin, Dimethylanilin, Monomethylorthotoluidin, Dimethylorthotoluidin, Monomethylmetatoluidin, Dimethylmetatoluidin, Monomethylparatoluidin und Dimethylparatoluidin. Alle diese Basen geben bei der Oxydation Farbstoffe von verschiedenen Nüancen und in mehr oder weniger grosser Menge. Die Oxydation wurde nach der in der Fabrikation des Methylanilinviolets allgemein üblichen Methode ausgeführt. Man mengt die zu oxydirende Base mit 10 Thln. Sand, einer concentrirten Lösung eines Kupfersalzes und einer kleinen Menge Essigsäure. Darauf überlässt man das Ganze 2—3 Tage lang in einer auf 50° erwärmten Küpe sich selbst. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Masse hart geworden. Man pulverisirt sie, befeuchtet das Pulver und fügt eine zur Zersetzung des Doppelsalzes von Kupfer und Farbstoff hinreichenden Menge Schwefelnatrium hinzu; dann extrahirt man mit siedendem Wasser und fällt den Farbstoff durch Kochsalz. Die Extraktion durch siedendes Wasser genügt niemals, um den Sand vollständig zu erschöpfen. Die Verff. haben deshalb den Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt, um den darin löslichen Theil als Tinktur zu gewinnen. In einigen Fällen (Monomethylmetatoluidin und Dimethylmetatoluidin) ist der Farbstoff in Wasser beinahe unlöslich. Die Versuche wurden mit Mengen zwischen 5 und 50 Grm. der Base ausgeführt. In der Tabelle I findet man die Angaben über die Ausbeute an Farbstoff und die verschiedenen Nüancen desselben. Es wurde ferner die Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf die beschriebenen Basen geprüft, indem man als Typus die charakteristischen Reaktionen nahm, welche Lauth mit einer gewissen Zahl aromatischer Basen erhielt, indem er

Tabelle I.

	Nüancen des Farbstoffes		Ausbeute	Löslichkeit
	Wässeriger Auszug	Alkohol. Auszug		
A	Rothviolet	Rothviolet, grau	Gering	Viel weniger lösl. in Wasser als das Violet des Dimethylanilins
B	Violet	Fast nichts	Maximum	Völlig lösl. in Wasser
C	Rothviolet	Grauviolet	Ziemlich gut	Weniger löslich in Wasser als d. vorigen
D	Violet, etw. mehr blau als d. vorhergehende	Grauviolet	10 Proc. ungefähr	Ziemlich löslich in Wasser
E	—	Braun	Sehr gering	Sehr wenig löslich in Wasser
F	—	Graubraun	Sehr gering	„
G	Braun	Gelbbraun	Sehr gering	„
H	Braun	Braun, etw. mehr gelb als d. vorhergehende	Sehr gering	„

Tabelle II.

	Chromsäure	Jodsäure	Chlorkalk	Schwefelsäure und Salpetersäure
A	Gelb, blassbraun, übergeh. in Graugrün	Grünlichblau, dann violet, übergehend in Braun	Violet, übrg. in Braun +Essigsäure: Braun	Rothbraun, dann grün
B	Schwach gelbbraun, Stich ins Blaue	Schwache Violetfärb. intensiver werdend u. übergehend in Braun	Schwach gelb +Essigs.: Orange, dann Grün	Rothbraun
C	Gelb, Mahagoni-braun	Violet, übergehend in Grün	Nichts +Essigs. intens. viol.	Braunroth, dann grünlich
D	Orangegelb, dann grün	Sehr schwach violet	Nichts +Essigs.: Rothbraun, übergehend in Gelb, dann Grün	Hellorange
E	Gelb, mahagoni-braun, übergehend in Grün, dann in Blau	Grau, übergehend in Grauviolet	Violetbraun +Essigs.: Grauviolet	Gelbbraun
F	Orangegelb, sehr schwach übergehend in Grün	Violet, weniger grau und mehr roth als das vorige	Nichts +Essigs.: Carmoisin, verschwindend und übergehend in Gelb	Hellorange
G	Kastanienbraun	Blauviolet	Blauviolet, überg. in Rothviol., dann Braun +Essigs.: Violet mehr Roth und Braun	Carmoisin, dann braun
H	Gelbbraun, sehr schwach	Sehr schwach violet, dann gelb	Nichts +Essigsäure: Gelb übergehend in Grau-violet und Braun	Hellbraun

auf dieselben Chromsäure, Jodsäure, Chlorkalk und Salpetersäure einwirken liess. Für die Reaktion mittelst Chromsäure löst man die Base in mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure und setzt dann 1 oder 2 Tropfen von Chromsäure, die in derselben Schwefelsäure gelöst ist, hinzu. Für Jodsäure empfiehlt sich eine concentrirte wässerige Lösung. Der Chlorkalk wird ebenfalls in wässeriger Lösung angewendet; die Addition eines Tropfens Essigsäure bewirkt oft eine Aenderung der Farbe. Für die Anwendung der Salpetersäure endlich löst man die Base in mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure und setzt darauf einen Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu. In der Tabelle II sind die verschiedenen durch diese Oxydationsmittel erhaltenen Farbenüancen angegeben. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass unter allen den Basen, welche in dem käuflichen Methylanilin enthalten sind, das reine Dimethylanilin allein vortheilhaft für die Fabrikation des Violet ist. Das Monomethylanilin und Dimethylorthotoluidin geben allerdings schöne Violette von mehr rother Nüance als die des Dimethylanilins, aber die Ausbeute an Farbstoff ist gering. Mit Monomethylorthotoluidin dagegen erhält man eine gute Ausbeute an Violet, doch ist dasselbe in Wasser zu wenig löslich. Die Methylderivate der beiden anderen Toluidine endlich (Meta- und Para-) liefern braune und graue Farbstoffe, welche keinen Werth für die Fabrikation besitzen und deshalb sorgfältig beseitigt werden müssen. In den folgenden Tabellen bedeutet *A* Monomethylanilin, *B* Dimethylanilin, *C* o-Monomethyltoluidin, *D* o-Dimethyltoluidin, *E* m-Monomethyltoluidin, *F* m-Dimethyltoluidin, *G* p-Monomethyltoluidin, *H* p-Dimethyltoluidin. —

A. Koch[1]) bringt eine Notiz über die schwefelhaltigen Farbstoffe aus Dimethylphenylendiamin. In einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik ist die Darstellung von Farbstoffen aus Dimethylphenylendiamin (nach der Lauth'schen Reaktion: successive Einwirkung von H_2S und Fe_2Cl_6 auf β-Phenylendiamin)[2]) beschrieben, welche der Verf. näher studirt hat. Man erhält, der Patentbeschreibung folgend, zuerst einen blauen, durch Chlorzink fällbaren Farbstoff, welcher ein Gemenge des salzsauren Salzes und der Chlorzinkdoppelverbindung der Base $C_{16}H_{18}N_4S$ ist, und daneben einen rothen Farbstoff, $C_{16}H_{18}N_4S_4,2HCl,ZnCl_2 + 2\,H_2O$. Diese Verbindungen bilden sich nach

$$2\,C_8H_{12}N_2 + SH_2 + 2\,O_2 = C_{16}H_{18}N_4S + 4\,H_2O$$
$$2\,C_8H_{12}N_2 + 4\,SH_2 + 7\,O = C_{16}H_{18}N_4S_4 + 7\,H_2O.$$

Lauth scheint anzunehmen, dass dieselben Thioaniline seien; dies ist nach dem Verf. unwahrscheinlich. — J. Landauer[3]) lieferte Beiträge

1) A. Koch, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 592; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 199; Dingl. Journ. 232 p. 486; Chem. Centralbl. 1879 p. 391.

2) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 967.

3) J. Landauer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 1772.

zur Kenntniss der Absorptionsspektra des Safranins. — Williams[1]) theilt seine Erfahrungen über die in den letzten Jahren empfohlenen Lakmussurrogate[2]) mit und giebt an, dass der Azofarbstoff (Ammonsalz der Dimethylanilindiazobenzolsulfosäure, Poirrier's Orange Nr. 3 u. s. w.) als Indicator seinen Zweck bestens erfüllt. —

3. **Phenol- und Kresolfarben.** J. F. Holtz[3]) nahm ein Zusatzpatent (D. R. P. Nr. 6498) auf sein Verfahren zur Herstellung einer festen oder pulverigen Masse, genannt „Phenolith"[4]). Nach diesem modificirten Verfahren werden nicht mehr indifferente Stoffe mit Phenol durchtränkt, sondern es werden differente Körper in Phenolen aufgelöst und diese dadurch in feste Massen übergeführt. Namentlich wird angegeben, dass entwässerte Borsäure in Phenolen und Kreosoten beim Erhitzen sich in bedeutenden Mengen (über 40 Proc.) löst. Die erhaltene Masse, in welcher im übrigen die Phenole und Kreosote chemisch unverändert sich vorfinden (nur das Buchenholztheerkreosot färbt sich dabei tief dunkel), ist von zäher Extraktconsistenz und durch verhältnissmässig geringen Zusatz von Salzen, z. B. Kochsalz, Borax, Salpeter, in Pulver von hochprocentigem Phenolgehalt zu verwandeln. — Carbolsäure wird jetzt auch von F. C. Calvert[5]) zu Desinfektionszwecken für den bequemen häuslichen Gebrauch in festen etwa 50 Proc. Säure enthaltenen Tafeln in den Handel gebracht. — Zur Bestimmung der Carbolsäure empfiehlt Nietsch[6]) die Umwandlung der Carbolsäure in Sulfocarbolat, indem man gleiche Volumen Phenol und concentrirter Schwefelsäure digerirt, bis eine Verbindung erfolgt ist. Dann wird zur Lösung der Sulfocarbolsäure Wasser hinzugefügt, filtrirt und mit Bleioxyd oder kohlensaurem Baryt im Ueberschusse behandelt. Die Lösung von sulfocarbolsaurem Blei oder Baryt wird filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt oder Blei wird ausgewaschen, getrocknet und calcinirt. 100 Gewthle. schwefelsaurer Baryt sind gleich 80; 100 Gewthle. schwefelsaures Blei sind gleich 62 Gewthln. Carbolsäure, woraus der Procentgehalt des Untersuchungsobjektes an Carbolsäure leicht berechnet werden kann. (Denselben Process empfahl schon 1872 Schädler. d. Red.)[7]).

---

1) Williams, Chemic. News 1879 Nr. 1006 p. 98; Chem. Zeit. 1879 Nr. 18 p. 224.

2) Jahresbericht 1878 p. 1061.

3) J. F. Holtz, Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 161; 7 p. 238; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1140, 1736; Chem. Zeit. 1879 Nr. 21 p. 271.

4) Jahresbericht 1878 p. 1063.

5) F. C. Calvert, Chemic. News 1879 XL p. 38; Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 315.

6) Nietsch, Archiv der Pharm. (3) XIII p. 469; Chem. Centralbl. 1879 p. 400.

7) Vergl. Degener's Verfahren, Jahresbericht 1878 p. 1063.

— E. Baumann und L. Brieger[1]) geben Beiträge zur Kenntniss des Parakresols. Zur Bestimmung der bei der Fäulniss des Eiweisses etc. auftretenden flüchtigen Phenole hat man bisher die wässerige Lösung derselben mit Bromwasser gefällt und den über Schwefelsäure getrockneten Niederschlag als Tribromphenol in Rechnung gebracht. Quantitative Versuche über die Einwirkung von Bromwasser auf Parakresol (den Hauptbestandtheil jenes Phenolgemenges), welche wechselnde Resultate ergaben, haben indess gezeigt, dass eine genaue Bestimmung auf diese Weise nicht möglich ist. — Gg. Fraude[2]) legt die Ergebnisse einer Untersuchung über das Phtaleïn des Orthokresols vor. — G. Fischer[3]) beschreibt einen neuen Farbstoff aus Orthoamidophenol. Nachdem Glaser das Anilin durch Kaliumpermanganat in Azobenzol überführt (1866) und R. Schmitt unlängst Azobenzol durch Einwirkung von Chlorkalk auf Anilin erhalten hat, lag der Gedanke nahe, auf dieselbe Weise auch aus den Amidophenolen (Oxyanilinen) die entsprechenden Azophenole herzustellen. Bei dem Paramidophenol gelingt dies nicht, wie die Versuche von Schmitt zeigen. Der Verf. versuchte deshalb das Orthoamidophenol, und fand, dass auch dieses nicht durch oxydirende Agentien in das entsprechende Azophenol überzuführen ist. Dagegen erhielt er einen neuen Farbstoff, über welchen er jetzt vorläufig berichtet. Es wurde nämlich sowol durch Einwirkung von Chlorkalk, als auch von rothem Blutlaugensalze auf salzsaures Orthoamidophenol eine Substanz erhalten, welche bei der Sublimation granatrothe Nadeln lieferte, die man durch Auswaschen mit Aether und wiederholte Sublimation reinigte. Die Krystalle sublimiren bei 241° vollständig, in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, besser in Benzol; diese Lösungen, besonders die letzteren, besitzen grüne Fluorescenz; schwache Base, bildet wenig beständige Salze; das salzsaure Salz giebt schöne grüne goldglänzende Nadeln. Die Analyse ergab Zahlen, woraus sich die Formel $C_{24}H_{10}N_3O_2$ berechnen lässt. — C. Wurster[4]) (in New-York) bringt eine vorläufige Mittheilung über die durch Oxydation aus Di- und Tetraparaphenylendiamin entstehenden rothen und blauen Farbstoffe. —

C. Reichl[5]) hat seine im Jahre 1876 begonnenen Arbeiten[6])

1) E. Baumann und L. Brieger, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 804; Chem. Centralbl. 1879 p. 422.

2) Gg. Fraude, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 236.

3) G. Fischer, Journ. f. prakt. Chemie 19 p. 316; Reimann's Färber-Zeit. 1879 p. 307; Chem. Industrie 1879 Nr. 31 p. 307; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1208; Dingl. Journ. 233 p. 351; Chem. Zeit. 1879 Nr. 25 p. 335; Chem. Centralbl. 1879 p. 454.

4) C. Wurster, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2071.

5) C. Reichl, Berichte der österreich. Gesellschaft zur Förderung der chem. Industrie 1879 Nr. 1/2 p. 12; Dingl. Journ. 235 p. 232.

6) Jahresbericht 1876 p. 1002.

über eine neue Klasse von Phenolfarbstoffen fortgesetzt. Die Eigenschaft der Phenole, mit Aldehyden, Säuren und Anhydriden mehrbasischer Säuren unter Ausscheidung von Wasser zu schön gefärbten Substanzen zusammenzutreten, von denen mehrere in der Färberei eine ausgedehnte Anwendung finden, veranlasste seiner Zeit den Verf. zu untersuchen, ob nicht durch Einwirkung von mehrwerthigen Alkoholen auf die oben erwähnte Körpergruppe ebenfalls gefärbte Substanzen zu erhalten wären. Verf. fand seine Voraussetzung für das Glycerin bestätigt. Auch constatirte er, dass Kohlenhydrate, Mannit, Quercit, Erythrit und Aethylenglycol mit den Phenolen Farbstoffe geben. Die Zahl der Farbstoffe, welche auf diese Weise hervorgehen können, ist eine äusserst grosse. Bislang hat der Verf. nur die Glycerinfarbstoffe des Phenols, Kresols, Thymols, Hydrochinons, Orcins und des Pyrogallols isolirt und schlägt für dieselben den Namen „Glyceröine" vor. a) *Glyceröin des Phenols.* Erhält man 2 Th. Phenol, 2 Th. Glycerin und 1—2 Th. Schwefelsäure längere Zeit bei einer Temperatur von 110—120° C., so bildet sich unter Verflüchtigung von Phenol und Wasser eine dunkelrothgelbe, harzartige Schmelze, die zum Theile fest wird. Beim Erhitzen darf man die angedeutete Temperatur nicht überschreiten, denn sonst tritt eine so heftige Reaktion ein, dass die Masse unter Verpuffung und Entwickelung von schwefliger Säure verkohlt. Nach Beendigung der Reaktion bringt man die Schmelze mit viel Wasser zusammen, filtrirt den sich ausscheidenden Niederschlag und wäscht ihn mit Wasser, bis dasselbe farblos abläuft und keine saure Reaktion zeigt. Durch Behandlung der auf dem Filter gebliebenen Masse mit Alkohol und Verdunsten der Lösung, oder durch Auflösen derselben in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure kann sodann der Farbstoff gewonnen werden. Das Glyceröin des Phenols stellt eine braungelbe, amorphe Masse dar, welche beim Erhitzen schmilzt und mit stark leuchtender Flamme unter Zurücklassung von Kohle verbrennt. Es wird von kochendem Wasser, von Alkohol und Eisessig gelöst, von Benzol und Schwefelkohlenstoff hingegen nicht. Die Lösungen desselben werden durch Ammoniak, fixe und kohlensaure Alkalien prachtvoll roth gefärbt. Mit Thonerde, Bleioxyd und andern Oxyden liefert das Glyceröin des Phenols Lacke. Auf Fasern kann man mit demselben gelbe und violetrothe Töne hervorrufen. Die Analyse des neuen Farbstoffes führte zu der Formel: $C_9H_{10}O_2$, und seine Bildung lässt sich durch die folgende Gleichung interpretiren:

$$\underbrace{C_6H_6O}_{\text{Phenol}} + \underbrace{C_3H_8O_3}_{\text{Glycerin}} = \underbrace{C_9H_{10}O_2}_{\text{Phenoglyceröin}} + 2\,H2O$$

Lässt man concentrirte Schwefelsäure unter Erwärmung auf das Glyceröin des Phenols einwirken, so löst es sich mit gelber Farbe auf, ohne dass Entwicklung von schwefliger Säure stattfindet. Die erhaltene Flüssigkeit enthält eine Sulfosäure, welche aus dem Bleilacke isolirt

werden kann. Dieselbe wird durch Ammoniak, fixe und kohlensaure Alkalien, Baryt- und Kalkwasser schön roth nüancirt. Vom Phenoglycerëin unterscheidet sie sich durch ihre Löslichkeit in kaltem Wasser, ferner dadurch, dass sie von Aluminiumsulfat und Alaun nicht gefällt wird und bei der trockenen Destillation Schwefeldioxyd liefert. Erhitzt man gleiche Theile Phenol und Glycerin mit weniger Schwefelsäure, als bei der Gewinnung des Phenoglycerëins angegeben wurde, so kann man aus der resultirenden Farbschmelze durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol als Rückstand ein gelbes Pulver erhalten, welches auch von Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure und Alkalien nicht gelöst wird. Von den letzteren und den Carbonaten dieser Körper wird es roth gefärbt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgenommen und die Lösung besitzt die Eigenschaften der früher besprochenen Sulfosäure;

b) *Glycerëin des flüssigen Kresols.* In gleicher Weise wie Phenol liefert auch flüssiges Kresol ein Glycerëin. Dasselbe geht hervor, wenn 5 Th. Glycerin, 2 bis 5 Th. Schwefelsäure auf 6 Th. Kresol bei 110 bis 112° einwirken. Es bildet eine dunkle, glänzende, amorphe Masse, welche beim Zerreiben ein schwarzbraunes Pulver liefert. Durch Alkalien wird es schön violetroth gefärbt und stimmt in den weiteren Eigenschaften mit dem Phenoglycerëin überein;

c) *Glycerëin des Thymols.* Aus der braunen Farbschmelze, welche durch Erhitzen von 3 Th. Thymol, 1 Th. Glycerin und 5 Th. Schwefelsäure hervorgeht, kann das Glycerëin des Thymols als schwarze, amorphe Masse isolirt werden. Von heissem Wasser, Alkohol, Aether und alkalischen Flüssigkeiten wird es gelöst; die alkalischen Lösungen sind prachtvoll violet gefärbt. Mit Baryt, Kalk und anderen Oxyden liefert dieser Farbstoff Lacke. Wolle und Seide können mit demselben violet gefärbt werden;

d) *Glycerëin des Hydrochinons.* Gleiche Moleküle Hydrochinon, Glycerin und Schwefelsäure liefern bei 110—120° C. eine gelbbraune Farbmasse, die, in Wasser geschüttet, einen harzartigen Körper fallen lässt. Nach dem Auswaschen desselben mit Wasser und Lösen in Alkohol scheidet sich aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser das Glycerëin des Hydrochinons in braungelben Flocken aus. Die alkoholische Lösung fluorescirt prachtvoll grün und wird durch Alkalien bräunlichgelb gefärbt. Die Lösungen zeigen ebenfalls grüne Fluorescenz. Die Glycerëine des Resorcins und Orcins werden wie der eben besprochene Farbstoff gewonnen. Die alkoholische Lösung derselben wird durch Alkalien geröthet und zeigt dann eine prachtvoll grüne Fluorescenz. Auf Wolle und Seide liefern dieselben rein gelbe, röthlich- und grünlichgelbe Farbtöne;

e) *Glycerëin des Pyrogallols.* Bei der Behandlung von 7 Th. Pyrogallol mit 5 Th. Glycerin und 2 bis 3 Th. concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 120 bis 130° C. erhält man eine carminrothe Schmelze, welche vom Wasser mit braungelber Farbe aufgenommen

wird. Dieselbe enthält einen neuen Farbstoff, welcher durch Zinnsalz schön roth nüancirt wird. —

R. S. Dale und Schorlemmer, an frühere Arbeiten [1]) sich anschliessend, studierten von Neuem die Einwirkung von Ammoniak auf Aurin [2]). Auf Grund ihrer Versuche nehmen sie nun an, dass der hierbei stattfindende Process in drei Stadien verlaufe und geben ihm durch folgendes Schema Ausdruck:

$$C_{19}H_{14}O_3 + NH_3 = C_{19}H_{15}NO_2 + H_2O$$
$$C_{19}H_{15}NO_2 + NH_3 = C_{19}H_{16}N_2O + H_2O$$
$$C_{19}H_{16}N_2O + NH_3 = C_{19}H_{17}N_3 + H_2O$$

so dass also zwischen Pararosanilin als Endprodukt und dem Aurin noch zwei intermediär gebildete Substanzen anzunehmen wären; doch gelang es nur, einen dieser Körper, wahrscheinlich den erstern, in schönen Krystallen abzuscheiden; er färbt Seide und Wolle in einem reichen Roth, und zwar ebenso wie das im Handel unter dem Namen Paeonin vorkommende, durch Einwirkung von Ammoniak auf gewöhnliches gelbes Aurin erhaltene Produkt. Man erhält diesen Körper durch mehrwöchentliches Erhitzen von Aurin mit verdünntem Ammoniak bei 100°, aber auch durch mehrstündige Einwirkung von Ammoniak-Gas auf eine kochende Lösung von Aurin in Amyl-Alkohol bildet sich höchst wahrscheinlich derselbe Körper. In der Absicht, leichter zum Paeonin zu gelangen, liess man Methylamin, das jetzt leicht im Handel zu beziehen ist, während einiger Stunden auf Aurin einwirken, wobei die tiefrothe Farbe verblasste und ein brauner Niederschlag sich bildete, der bei näherer Untersuchung als Trimethyl-Para-Rosanilin sich erwies. Die Einwirkung des Methylamins auf Aurin erfolgt, wenn man beide einige Stunden lang erhitzt. Das Trimethyl-Para-Rosanilin entsteht nach der Gleichung:

$$C_{19}H_{17}O_3 + 3\,(CH_3)NH_2 = C_{19}H_{14}(CH_3)_3N_3 + 3\,H_2O.$$

Mit dem Produkte haben die Verff. Seide, Wolle und gebeizte Baumwolle ebenso wie mit den übrigen hier erwähnten Farbstoffen gefärbt. Da schon früher durch die Verff. gezeigt worden ist, dass das Endprodukt der Einwirkung von Anilin auf Aurin Trimethyl-Para-Rosanilin ist, so folgt, dass die ganze Reihe der sogenannten Anilinfarben aus Phenol erhalten werden kann. — R. S. Dale und C. Schorlemmer untersuchten ferner die Verbindungen des Aurins mit Mineralsäuren. Früher schon haben die Verff. gefunden, dass durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf Aurin eine farblose krystallinische Verbindung entsteht, welche sie noch genauer untersuchen wollten. Sie haben seitdem gefunden, dass dieselbe

1) Jahresbericht 1877 p. 908 (1878 p. 1074).

2) R. S. Dale und C. Schorlemmer, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 999 p. 25; 1011 p. 160; 1019 p. 244; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 166; Annal. der Chemie 1879 196 p. 75; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 301, 850; Monit. scientif. 1879 Nr. 455 p. 1165; Chem. Centralbl. 229, 294, 374 und 503; Dingl. Journn. 235 p. 73.

identisch ist mit einer Verbindung, welche Graebe und Caro direkt durch Vereinigung von Acetanhydrid und Aurin erhielten und mit der Formel $C_{19}H_{14}O_3 + C_4H_6O_3$ bezeichneten. Es wurde auch gesagt, dass die Vereinigung dieser Substanzen gewisse Schwierigkeiten darbiete. Die Ursache davon wurde bald gefunden, aber bei dieser Gelegenheit wurden sie auf eine Reihe beachtenswerther Körper aufmerksam, welche durch eine Verbindung von Aurin mit Mineralsäuren entstehen. Diese Salze bilden gut krystallisirende Körper, und obgleich einige davon durch Wasser zersetzt werden, sind sie doch an trockener Luft sehr beständig. Zu ihrer Auffindung sind die Verff. durch die folgende Beobachtung geleitet worden. Wenn man Aurin mit Eisessig und Acetylchlorid erhitzt, verlieren die Krystalle alsbald ihren stahlblauen Glanz und nehmen eine blassrothe Farbe an. Um die so gebildete Verbindung in reinem Zustande zu erhalten, wurde Acetylchlorid zu einer gesättigten Lösung von Aurin in Essigsäure hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde sogleich heller und bald krystallisirten hellrothe diamantglänzende Nadeln aus. Beim wiederholten Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man lange sechsseitige Platten, welche bei der Analyse die Zusammensetzung des reinen Aurins ergaben. Indem man die erstgenannten Krystalle mit Wasser behandelte, wurden sie dunkelbraunroth und die Lösung enthielt nachher Essigsäure und Salzsäure. Es erschien deshalb nicht unwahrscheinlich, dass ein Additionsprodukt von Aurin und Acetylchlorid entstanden sei, welches überdies noch Essigsäure enthielt, da eine oberflächliche Untersuchung zeigte, dass die Flüssigkeit auf 1 Mol. Salzsäure mehr als 1 Mol. Essigsäure enthielt. Die Verff. suchten hiernach eine analoge Benzoylverbindung zu erhalten und darin nach der Zersetzung derselben durch Wasser die relative Menge von Salzsäure und Benzoësäure zu bestimmen. Fügt man Benzoylchlorid zu einer heissen Lösung von Aurin in Essigsäure, so entstehen ähnliche Krystalle, welche nach dem Abpressen durch Filtrirpapier durch Wasser zersetzt wurden; doch fand sich in dem Wasser nur Salzsäure und Essigsäure und beim Erhitzen des Produktes mit Wasser oder alkalischen Lösungen nur eine geringe Spur von Benzoësäure. Diese Thatsachen in Verbindung mit der Beobachtung, dass die hellrothen Nadeln, deren die Verff. in ihrer ersten Mittheilung gedachten, durch Krystallisation von Aurin aus heisser wässeriger salzsaurer Lösung erhalten waren, führten zu dem Schlusse, dass diese Säure wol als wesentlicher Bestandtheil in der Verbindung mit enthalten sei. Solch ein Körper konnte unter den genannten Bedingungen wol entstanden sein, da der Eisessig, den die Verff. angewendet hatten, etwas Wasser enthielt. Dazu kam eine Mittheilung von Ch. Lowe an die Verff. in Bezug auf die schönen Proben von Aurin, welche derselbe in Paris ausgestellt und in der folgenden Weise erhalten hatte. Das rohe, aber krystallisirte Aurin, welches durch Erhitzen von reinem Phenol mit Schwefel- und Oxalsäure erhalten war, wurde in Alkohol und concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst, wodurch ein krystallinischer

Niederschlag entstand, der nach dem Auflösen in heisser Essigsäure in schön rothen, glänzenden Nadeln krystallisirte. Seine Analyse führte zu der Formel $C_{19}H_{14}O_3$, HCl. In ihrer ersten Mittheilung beschrieben die Verff. auch eine Verbindung von Aurin und schwefliger Säure, welche durch Einleiten eines Stromes von schwefliger Säure in eine gesättigte alkoholische Lösung leicht in Form von hellrothen Krystallen erhalten wird. Die frühere Angabe, dass dieser Körper Wasser, aber keinen Alkohol enthalte, hat sich bestätigt; beim Erhitzen zersetzt er sich leicht unter Hinterlassung von reinem Aurin, doch scheint er in trockener Luft beständig zu sein, und auch beim Erhitzen mit Wasser entwickelt sich kein schwefligsaures Gas; dagegen erfolgt dies sogleich, wenn man der Lösung einen Tropfen Schwefelsäure zusetzt. Das Aurinsulfit hat die Formel $(C_{19}H_{14}O_3)_2SO_3H_2 + 4 H_2O$. Die Verff. haben endlich auch gefunden, dass die Rosolsäure mit Mineralsäuren Verbindungen giebt, welche gut krystallisiren. Da dasselbe hiernach ebenso gut als eine Base zu betrachten ist, so sind die Verff. der Ansicht, dass der Name Rosolsäure wol geändert werden müsste, sie schlagen dafür den Namen Rosaurin vor. — Ph. de Clermont und J. Frommel[1]) theilen einige Versuche mit, welche sie angestellt haben, um die Entstehungsgleichung des Aurins, $CO_2 + 3 C_6H_5,OH = 2 H_2O + C_{19}H_{14}O_3$, näher zu erörtern. Diese bedeutet, dass 1 Mol. Kohlensäure auf 3 Mol. Phenol reagirt, wobei 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Aurin entstehen. Es entsteht zuerst die Frage, ob es wirklich die Kohlensäure ist, welche bei der Reaktion intervenirt oder nicht, vielmehr das Kohlenoxyd, wie man längere Zeit geglaubt hat. In zweiter Linie fragt es sich, ob der Entstehungszustand der Kohlensäure eine unerlässliche Bedingung bei der Bildung des Aurins ist. Um die erste Frage zu entscheiden, liessen die Verff. bei einer Temperatur von 250° unter Druck Kohlenoxyd auf reines Phenol einwirken; letzteres blieb unangegriffen. Eine Wiederholung mit Kohlensäure gab gleichfalls ein negatives Resultat. Durch eine besondere Einrichtung der Röhren erzeugte man die Gase, welche wirken sollten, in dem unteren Theile, während man das Phenol in den oberen Theil brachte und zwar vollständig getrennt von denjenigen Substanzen, aus denen das Kohlenoxyd resp. die Kohlensäure entstand. Die Mengen wurden so abgemessen, dass das Gasvolumen den Inhalt der Röhren bedeutend übertraf und dass in Folge dessen bei 250° ein sehr hoher Druck im Innern eintreten musste. Es ist also weder das Kohlenoxyd noch die Kohlensäure, welche im fertig gebildeten Zustande die Aurinbildung veranlassen. Die Verff. liessen dann unter denselben Bedingungen ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff auf das Phenol

1) Ph. de Clermont und J. Frommel, Compt. rend. LXXXVIII p. 655; Monit. scientif. 1879 Nr. 449 p. 531; Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 8 p. 340; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1020 p. 263; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1211; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 201; Chem. Centralbl. 1879 p. 341.

einwirken. Das Kohlenoxyd verband sich mit dem Sauerstoff und die entstehende Kohlensäure wirkte in diesem Zustande auf das Phenol, indem es eine beträchtliche Menge von Aurin bildete. Hiermit ist bewiesen, dass nur im Entstehungszustande der Kohlensäure ihre beiden Bestandtheile, Kohlenstoff und Sauerstoff, an der Reaktion des Aurins theilnehmen können, dessen Formel $COC_6H_4,C_6H_4OH,C_6H_4OH$ eine vollständige Dislokation der Elemente der Kohlensäure verlangt. —

Seine epochemachenden Arbeiten über das Corallin (namentlich über die *krystallisirbaren* Bestandtheile desselben) [1]) sind von C. Zulkowsky [2]) auch im Jahre 1879 fortgesetzt worden. Es ist dabei auf die inzwischen erschienenen Veröffentlichungen von E. und O. Fischer, von Dale und Schorlemmer und von Ad. Baeyer Rücksicht genommen worden. Durch die Arbeiten Baeyer's ist constatirt worden, dass das Phenolphtaleïn ein Derivat des Triphenylmethans ist. Dadurch ist die Kluft zwischen Aurin und Phenolphtaleïn überbrückt und es ist nicht erstaunlich, dass bei der Darstellung des Corallins neben Aurin eine Substanz entsteht, welche mit dem Phenolphtaleïn isomer ist und von dem Verf. Corallin-Phtaleïn genannt wurde. Zunächst corrigirt der Verf. einige Angaben von Dale und Schorlemmer. Nachdem diese Chemiker durch Jahre hindurch an der Aurinformel $C_{20}H_{14}O_3$ festhielten, stellen sie nunmehr die Sache so dar, als ob die Arbeiten von E. und O. Fischer gewissermaassen nur eine Bestätigung ihrer mittlerweile corrigirten Ansichten wären. Wer die Literatur verfolgt, weiss, dass zu derselben Zeit als E. und O. Fischer sich mit der Lösung der Rosanilinfrage beschäftigten, Verf. sich mit der ins Stocken gerathenen Untersuchung des Corallins befasste. Er erhielt unter Anderem zwei Verbindungen, deren chemische Zusammensetzung den Formeln $C_{20}H_{16}O_3$ und $C_{19}H_{14}O_3$ entsprach. Seiner früheren Ansicht zufolge erwartete er noch ein drittes Aurin $C_{18}H_{12}O_3$, und wurde in derselben durch das Vorkommen einer Substanz von geringerem Kohlenstoffgehalte bestärkt, als die Fischer'sche Abhandlung über die Constitution des Rosanilins erschien, welche das Suchen nach einem Aurin von letzterer Zusammensetzung überflüssig machte. Da Verf. hierdurch ersah, dass seine Arbeit eigentlich abgeschlossen sei, so hat er deren Ergebnisse in einer Notiz sofort publicirt. Nachträglich fanden auch E. und O. Fischer, dass der aus dem Aurin auf indirektem Wege abgeschiedene Kohlenwasserstoff in der That der Formel $C_{19}H_{14}$ entspricht. Erst daraufhin haben Dale und Schorlemmer in einer Notiz zugegeben, dass sie durch neuere Untersuchungen auch zu der wahren Formel des Aurins geführt wurden, und geben schliesslich die Beleganalysen für ihre Präparate an, ohne auch nur mit einem Worte des Verf. hierüber gemachten Arbeiten älteren Datums zu gedenken. Verf. hat die Dale-Schorlemmer'sche Bereitungsweise des Corallins

1) Jahresbericht 1877 p. 907; 1878 p. 1064.
2) C. Zulkowsky, Wien. Akad. Berichte 1879 Juli-Heft.

geprüft, mit der von ihm angegebenen verglichen und gefunden, dass sie einen weit grösseren Zeitaufwand beansprucht, viel geringere Ausbeuten und ebenfalls kein reines Aurin liefert; sondern ein Produkt, welches ein Gemisch mehrerer krystallisirbarer und amorpher Körper darstellt. Dale und Schorlemmer haben sich unter Anderem auch die Frage vorgelegt, durch welche Gleichung die Bildung des Aurins zu erklären wäre; sie führen an, dass sie bei der Darstellung das Auftreten von Ameisensäure beobachteten, und dass die entweichenden Gase aus gleichen Raumtheilen von Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehen. Die Bildung des Aurins ginge demnach ihrer Angabe zufolge nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_2H_2O_4 + 3\,C_6H_6O = C_{19}H_{14}O_3 + CH_2O_2 + 2\,H_2O.$$

Mit anderen Worten: die Oxalsäure spalte sich in Kohlensäure und Ameisensäure, welch erstere in 3 Moleküle Phenol eingreift und so Aurin erzeugt. Die Ansicht, dass nascirende Kohlensäure die Bildung des Aurins veranlasse, haben bekanntlich Baeyer und E. und O. Fischer zuerst ausgesprochen, das Auftreten von Ameisensäure hingegen hat der Verf. zuerst beobachtet und hierauf aufmerksam gemacht. Verf. hält die nascirende Ameisensäure oder das nascirende Kohlenoxydgas überhaupt für diejenigen Substanzen, welche die Bildung des harzartigen Corallinbestandtheiles veranlassen. Da es niemals gelingen wollte, den Process nur auf die Bildung des Aurins einzuschränken, da andererseits die frei gewordene Ameisensäure in keinem Verhältnisse steht zu der Menge, die sich der Theorie nach bilden sollte, da ferner die entweichenden Gase immer nur aus gleichen Volumtheilen Kohlenoxyd und Kohlensäure, also nur aus der secundären Zersetzung der Oxalsäure hervorgehen, so hält Verf. es für wahrscheinlicher, dass der Corallin-Bildungsprocess in der Hauptsache nach folgender Gleichung verläuft:

$$\underbrace{2\,(C_2H_2O_4)}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{9\,(C_6H_6O)}_{\text{Phenol}} = \underbrace{2\,(C_{19}H_{14}O_3)}_{\text{Aurin}} + \underbrace{C_{20}H_{16}O_4}_{\text{Corallin-Phtalin}} + 7\,H_2O$$

Es ist wol nicht leicht denkbar, dass dieser Process, mit Rücksicht auf die chemische Natur der aufeinander wirkenden Stoffe, ein glatter sein könnte; es werden sich wohl immer verschiedene andere Körper durch secundäre Processe bilden, wie dies die Untersuchung des Rohproduktes ja ohnehin constatirt. Der Verf. bespricht ferner seine Wahrnehmungen bei der *Darstellung des Corallins*. Er fand, dass es nicht zweckmässig sei, das Gemisch von Phenol und Schwefelsäure zu erhitzen, in der Absicht, die Bildung von Sulfophenol zu vervollständigen. Die ursprüngliche Methode, die ein längeres Erwärmen sogar vorschreibt, muss hiernach corrigirt werden. Die früher angegebene Menge von $^2/_3$ Theilen Schwefelsäure kann ohne Weiteres auf $^1/_2$ Theil verringert werden; die Oxalsäure ist jedoch in entwässertem Zustande zu verwenden. Verf. erhielt befriedigende Resultate, als er 1 Theil Phenol mit $^1/_2$ Schwefelsäure von 66° B. zusammenmischte, hierauf 0,6 bis 0,7 Theile entwässerter Oxalsäure zusetzte und so lange auf 120 bis

130° C. erhitzte, bis der Kolbeninhalt in eine beim Erkalten zähe Masse überging und die Gasentwickelung entschieden schwächer geworden war. Es sind bis zur Beendigung dieses Processes ungefähr 24 Stunden erforderlich, und die Ausbeute schwankt zwischen 60—70 Proc. Die Abscheidung des Corallin-Phtalins wurde in der früher beschriebenen Weise vorgenommen; der ausgewaschene Rest durch Erhitzen auf 120° C. von schwefliger Säure befreit, sodann in Weingeist von 60 Volumen Proc. gelöst und der Krystallisation überlassen. Bei der fraktionirten Krystallisation traten die bekannten Produkte nicht immer in derselben Reihenfolge wie ehemals auf. In einer Partie z. B. krystallisirten die sogenannten violetten Nadeln zuerst heraus, in einer anderen bildeten sich schwere Krusten von kugelförmigen, stahlblauen Gebilden. Sobald sich das Auftreten harzartiger Bestandtheile bemerkbar machte, wurden die Farbstoffe aus der Mutterlauge durch Einleiten von schwefliger Säure niedergeschlagen, durch Erhitzen entschwefelt und für sich einer fraktionirten Krystallisation unterworfen. Die nach der Behandlung mit schwefliger Säure übriggebliebene Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand durch Erhitzen entschwefelt, in absolutem Alkohol gelöst und der Rest der krystallisirbaren Farbstoffe durch eingeleitetes Ammoniak niedergeschlagen. Die durch Krystallisation und Fällung erhaltenen Fraktionen waren Gemische, welche schliesslich in die bekannten Körper zerlegt werden konnten. Neu war das Auftreten einer grösseren Menge von stahlblauen Krystallen, mit deren Untersuchung Verf. noch beschäftigt ist. Die einzelnen Verbindungen wurden genauer studirt als dies früher geschehen konnte, und sind die hierbei erzielten Resultate in Nachfolgendem enthalten.

a) *Oxydirtes Aurin* (violette Nadeln $C_{19}H_{16}O_6$). Unter der Bezeichnung „violette Nadeln" beschrieb Verf.[1]) einen Körper, welcher eine völlig neue Substanz darstellt und eine ganz aussergewöhnliche Zusammensetzung besitzt. Verf. stellte nun eine grosse Menge dieses Körpers aus einer Portion gereinigten Corallins dar, aus deren Lösung er schon binnen einem Tage herauskrystallisirte. Die ganze Portion wurde durch Umkrystallisiren aus 50 Proc. Weingeist gereinigt. Die gesättigte Lösung schied beim Erkalten die ursprüngliche Substanz in feinen ineinander verfilzten Nädelchen ab, die aber nicht wie ehemals eine blauviolette, sondern eine violettrothe Flächenfarbe besassen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{19}H_{16}O_6$. Durch 6stündiges Kochen wurden circa 70 Proc. dieses Körpers zerstört. Aus der Mutterlauge krystallisirte das durch Reduktion erhaltene Leukaurin $C_{19}H_{16}O_3$ heraus. Das oxydirte Aurin löst sich in Kalilauge mit carminrother Farbe auf; leitet man schweflige Säure im Ueberschusse ein, oder setzt man eine Lösung von Natriumdisulfit so lange zu, bis sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, so erhält man eine ganz farblose Flüssigkeit wie mit Aurin selbst. Wird concentrirte Salzsäure zugesetzt, so fällt mit

1) Jahresbericht 1878 p. 1071.

jedem Tropfen ein dicker, schwerer, orangegelber, krystallinischer Niederschlag nieder. Die Untersuchung ergab, dass diese Substanz eine Verbindung des Aurins mit schwefliger Säure darstellt, die schon vor Jahren von Dale und Schorlemmer erhalten worden war. Die Analyse führte zu der Formel $2(C_{19}H_{14}O_3) + SO_2 + H_2O$.

Die Kenntniss des Verhaltens des oxydirten Aurins zu Essigsäure-Anhydrid war wichtig, weil sich daraus Aufschlüsse über die Gruppirung der Sauerstoffatome erwarten liessen. Weil jedoch dieser Körper nicht einmal eine Erhitzung auf 100° C. verträgt, so wurde derselbe mit Essigsäure-Anhydrid unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis eine vollständige Lösung eintrat und deren satte Farbe in ein mageres Braun überging. Die so erhaltene Lösung wurde in Wasser gegossen; es trat eine Fällung ein von unverändertem Anhydrid und einem braungelben, harzigen Körper, welcher in einigen Stunden eine ziemliche Festigkeit erlangte. Derselbe wurde in 90 Proc. Weingeist gelöst und gab eine bräunliche Lösung, aus welcher sich allsogleich weisse tafelförmige Krystalle abschieden. Die Analyse führte zu der Formel $C_{23}H_{20}O_6$. Aus dieser Zusammensetzung und der Gestalt der Krystalle ergiebt sich, dass diese Verbindung Biacetyl-Aurin sei, welches kürzlich von Gräbe aus Aurin erhalten wurde. Aus diesem Versuche ergiebt sich, dass die erste Einwirkung des Essigsäure-Anhydrides in einer Reduktion des oxydirten Aurins besteht.

Was die *Darstellung des oxydirten Aurins* betrifft, so lässt die Molekularformel dieser Substanz auf eine Leukoverbindung schliessen, was sie jedoch thatsächlich nicht ist und deshalb hat Verf. schon früher die Vermuthung ausgesprochen, dass sie wahrscheinlich ein Molekül Wasser enthält; wenngleich dasselbe ohne weitergehende Zersetzungen nicht abgeschieden werden kann. Die Einwirkung gewisser chemischer Agentien, wie z. B. des kochenden Weingeistes und nascirenden Wasserstoffes, welche eine Reduktion bis zu Leukaurin herbeiführen, die Einwirkung der schwefligen Säure, des Essigsäure-Anhydrids, welche Aurinverbindungen bilden, sind weitere Stützen für die Ansicht, dass ein Theil des Sauerstoffs darin nur lose gebunden sei. Bei allen diesen Reaktionen erfährt dieser Körper vorerst eine Zerlegung in $C_{19}H_{14}O_3 + 2O + H_2O$ und verhält sich also wie das Hydrat eines Superoxydes. Für die Bezeichnung dieser Substanz schien der Name Aurinhyperoxydhydrat ganz passend, da jedoch durch denselben nicht nur der Charakter, sondern auch eine bestimmte chemische Constitution gegeben ist und letztere noch nicht bewiesen ist, so zieht Verf. es vor, diesen Körper bis auf Weiteres als oxydirtes Aurin zu bezeichnen. Da nach dem Früheren dieses Aurinderivat kein Bestandtheil des Corallins sein kann, so musste dasselbe durch nachherige Oxydation entstanden sein; es war daher eine Darstellung desselben aus Aurin wol denkbar. Verf. hat zur Oxydation des Aurins Natriummanganat angewendet und auf folgende Weise den fraglichen Körper erhalten. Man löst 2 Th. Aurin in Kalilauge auf, verdünnt mit Wasser und setzt so viel Manganat zu, als man

aus 3 Th. Kaliumpermanganat erhalten kann. Nach etwa 15 Minuten wird etwas Weingeist zugefügt, um etwa noch vorhandenes Manganat zu zerstören. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt und ein grösserer Ueberschuss derselben vermieden, was bei dem eintretenden Wechsel der Farbe des Niederschlages ja ohnehin leicht möglich ist. Das gebildete Oxydationsprodukt wird als zimmtbrauner Niederschlag erhalten, den man abfiltrirt, wäscht und schliesslich bei Zimmertemperatur trocknet. Das Produkt wurde in kochendem 60procentigem Weingeist gelöst und dessen Lösung der Krystallisation überlassen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{19}H_6O_6$.

b) *Leukaurin* ($C_{19}H_{16}O_3$). Gräbe und Caro haben aus der homologen Verbindung $C_{20}H_{18}O_3$ (nämlich der aus Fuchsin erhaltenen Rosolsäure) ein Triacetylderivat erhalten und beschrieben. Das Acetylprodukt des Leukaurins hat Verf. in der Weise erhalten, dass er letzteres im feingepulverten Zustande mit Essigsäure-Anhydrid kochte. Es löst sich hierbei rasch auf und wenn diese Lösung in Wasser gegossen wird, so scheidet sich ein weisses krystallinisches Pulver ab, welches, aus Weingeist umkrystallisirt, ein ganz reines schneeweisses Präparat ergiebt, das sich unter dem Mikroskop aus sägezähnartig geformten krystallinischen Gebilden bestehend erweist. Die Analyse der Verbindung ergab $C_{25}H_{22}O_6$. Diese Zusammensetzung entspricht in der That dem erwarteten Triacetyl-Leukaurin $C_{19}H_{13}O_3(C_2H_3O)_3$. Gräbe und Caro haben das homologe Leukoprodukt $C_{20}H_{18}O_3$ zu oxydiren versucht, und konnten keine Rosolsäure erhalten, sondern eine sauerstoffreichere Substanz, die nicht näher untersucht wurde. Da die Oxydation des Aurins zu befriedigenden Resultaten führte, so versuchte der Verf., auch die Oxydation des Leukaurins in derselben Weise und mit denselben Mitteln durchzuführen. In der Voraussetzung, dass 1 Molekül Manganat im ungünstigsten Falle nur 1 Atom Sauerstoff abgiebt nach der Gleichung $K_2MnO_4 = K_2O + MnO_2 + O$ und dass sich die Oxydation nach der Gleichung $C_{19}H_{16}O_4 + 2O = C_{19}H_{14}O_4 + H_2O$ vollziehe, so wären auf 1 Molekül Leukaurin 2 Moleküle Manganat, beziehungsweise 2 Moleküle Permanganat erforderlich. Um eines Ueberschusses des Oxydationsmittels sicher zu sein, wird man daher auf 5 Th. Leukaurin 6 Th. übermangansaures Kali zu nehmen haben. Verf. löste 5 Th. Leukaurin in Kalilauge auf, verdünnte diese Lösung und setzte unter Umrühren so viel Kaliumpermanganat hinzu, als aus 6 Th. Kaliumpermanganat erhalten werden konnte. Nach einer $^1/_2$stündigen Pause wurde durch etwas Weingeist ein etwaiger Ueberschuss des Manganates zerstört und die erhaltene Flüssigkeit filtrirt. Aus derselben fiel durch Schwefelsäure ein flockiger, amorpher, zinnoberrother Niederschlag heraus. Das gereinigte und getrocknete Oxydationsprodukt löste sich in kochendem 60procentigen Weingeist und lieferte eine braungelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten ein hellrother Satz abschied, welcher jedoch keine Spur einer Krystallisation zeigte. Eine Lösung in Eisessig lieferte auch keine Krystalle, sondern amorphe

Massen mit grünem Metallglanz. Die erhaltenen 2 Präparate führten zu der Formel $C_{19}H_{14}O_4$ und hätten in der That die Zusammensetzung eines Aurinchinons $C_{19}H_{14}O_4$; doch fehlt vorderhand die Garantie, dass dieses amorphe Produkt wirklich ein chemisches Individuum sei.

c) *Aurin* ($C_{19}H_{14}O_3$). Dale und Schorlemmer haben eine Verbindung der schwefligen Säure mit Aurin in der Weise dargestellt, dass sie die schweflige Säure in eine heissgesättigte, weingeistige Lösung einleiteten. Da diese Verbindung in kaltem Weingeist schwer löslich ist, so lässt sich die schweflige Säure sehr gut zur Trennung des Aurins von anderen Körpern ungleichen Verhaltens benutzen. Viel leichter und ebenso rein erhält man diesen Körper, wenn man Aurin in Kalilauge löst, Natriumdisulfit bis zur Entfärbung zusetzt und so lange concentrirte Salzsäure hinzufügt, als noch ein Niederschlag entsteht. Derselbe besteht ebenfalls aus orangegelben Würfeln oder Cubooctaedern, setzt sich rasch zu Boden ab und kann durch Filtration, Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen ebenso rein erhalten werden. Die Analyse führte zu der Formel $(C_{19}H_{14}O_3)_2$, $SO_3H_2 + 4\,H_2O$.

d) *Methylaurin* ($C_{20}H_{16}O_3$). Verf. hat früher eine kleinkrystallisirte, ziegelrothe mit grünem Metallglanze versehene Substanz aus dem Corallin abgeschieden, deren Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{16}O_3$ entspricht, und deren Entstehung vorderhand in Dunkel gehüllt ist. Sie trat bei der jüngst vorgenommenen Trennung in auffallend grosser Menge auf. Schon in ihren äusseren Eigenschaften stimmt sie durchaus nicht mit der von Graebe und Caro beschriebenen aus Fuchsin erhaltenen Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$ überein. Der Gedanke liegt wol sehr nahe, dass dieser Körper einem Kresolgehalte des Phenols seine Entstehung verdanken dürfte; allein dann ist wieder nicht erklärlich, warum dieser Körper nicht entsteht, wenn man absichtlich einen Theil des Phenols durch Kreosol ersetzt. Verf. hält es nicht für unwahrscheinlich, dass der krystallisirte, metallglänzende Corallinbestandtheil obiger Zusammensetzung kein Abkömmling des Tolyldiphenylmethans, sondern des Triphenyläthans sein könnte, und dass er ausserdem zum Corallinphtaleïn in naher Beziehung stehen dürfte. Da die Darstellung des oxydirten Aurins gelungen war, versuchte der Verf., Methylaurin in derselben Weise zu behandeln. Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben sehr bald zu der Ueberzeugung geführt, dass die Oxydation mit einem Zerfalle des Moleküls verknüpft ist. Dieses ungleiche Verfahren bestärkt den Verf. in der Ansicht, dass das im Corallin vorhandene Methylaurin nicht die wahre homologe Verbindung des Aurins darstellt, dass dieser Platz, welcher im Aurin für die Aufnahme des Sauerstoffes, des Wasserstoffes oder verschiedener Atomgruppen reservirt ist, durch CH_2 bereits besetzt ist.

e) *Leukoprodukt des Methylaurins* ($C_{20}H_{18}O_3$). Graebe und Caro haben aus Leukorosolsäure ein Triacetylderivat ohne Schwierigkeit erhalten, indem sie erstere mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl bei 130—150° C. behandelten. Verf. hat das Leukoprodukt des

Methylaurins vorerst bei Zimmertemperatur in Essigsäureanhydrid gelöst und einige Zeit stehen gelassen. Durch Wasserzusatz trat keine Fällung irgend eines festen Körpers ein, es wurde daher diese Flüssigkeit über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum stehen gelassen, aus welcher sich beim Verdunsten Krystalle und gleich nachher harzartige Massen absetzten. Die Krystalle hatten das Aussehen und die Zusammensetzung des Leukaurins. Der Versuch wurde hierauf abgeändert, das Leukoprodukt mit Essigsäureanhydrid gekocht, bis völlige Lösung eintrat. Durch Wasserzusatz schied sich sofort ein Harz aus, welches, mit Weingeist betropft, allsogleich zu einem krystallinischen Pulver zerfiel. Die weingeistige Lösung desselben schied grosse, spiessige Krystalle ab, welche, wie die Analyse ergab, nicht die erwartete Verbindung repräsentirten, deren Formel $C_{20}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$ verlangen würde, sondern könnte als das Monacetylprodukt eines Körpers betrachtet werden, dessen chemische Zusammensetzung einer der beiden Formeln $C_{20}H_{19}O_5$ oder $C_{20}H_{18}O_5$ entspräche. Eine befriedigende Deutung dieses Processes lässt sich nicht geben, so lange die chemische Constitution des Methylaurins und seines Hydroproduktes noch räthselhaft ist. —

O. Doebner[1]) untersuchte den aus Benzotrichlorid und Phenol sich bildenden Farbstoff, Benzaurin genannt. Die Bildung desselben erfolgt in analoger Weise wie die des Malachitgrüns: 1 Mol. Benzotrichlorid und 2 Mol. Phenol geben unter Abgabe von 3 Mol. Salzsäure den Farbstoff von der Formel $C_{19}H_{14}O_2$: $C_7H_5Cl_3 + 2\,C_6H_6O = C_{19}H_{14}O_2 + 3\,HCl$. Das Benzaurin ist ein Derivat des Triphenyl methans und zeigt vielfache Analogie mit der Rosolsäure und den Phtaleïnen. — Siegler[2]) (in London) liess sich die Herstellung von Pikrinsäure patentiren (E. P.). Zu einer genügenden Quantität Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,420 fügt man so viel gelöschten Kalk, dass die Lösung von Calciumnitrat gegen 30 Proc. freier Säure enthält, fügt dann etwa die Hälfte ihres Gewichtes Carbolsäure hinzu und lässt die Mischung 12—20 Stunden ungestört stehen, worauf sie langsam erhitzt wird. Während die Mischung ungestört steht, bildet sich Mononitrophenol, welches durch das darauffolgende Erhitzen in Trinitrophenol verwandelt wird, welches mit dem Kalk Calciumpikrat bildet. Durch Hinzufügen von Salzsäure wird die Pikrinsäure niedergeschlagen. Der Niederschlag wird gesammelt und in kochendem Wasser gelöst, aus welcher Lösung sich die Pikrinsäure beim Abkühlen in Krystallen abscheidet. Die Lösung enthält jedoch dann immer noch eine gewisse Menge Pikrinsäure, und benutzt man sie deshalb zum Lösen des nächsten Pikrinsäure-Niederschlages u. s. w. Die harzigen Unreinigkeiten können von Anilinfabrikanten benutzt werden. — Nach einem Zusatzpatente des Farbwerkes zu Höchst a/M. (D. R. P.

---

1) O. Doebner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1462.
2) Siegler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 714; Chem. Zeit. 1879 Nr. 16 p. 198.

Nr. 3229)[1]) können an Stelle der früher angegebenen Diazoverbindungen des Benzols und seiner Homologen auch die **Diazoverbindungen der Phenole und Naphtole** und deren Aether in der beschriebenen Weise zur Herstellung von wasch- und lichtechten Farben verwendet werden. Die Diazoverbindungen werden aus den Amidophenolen bezw. Amidophenoläthern (Amidophenetol, Amidoanisol etc.) hergestellt z. B.

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right.HCl + HCl + NaNO_2 =$$
$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\N = N\,.\,Cl\end{matrix}\right. + NaCl + 2\,H_2O.$$

Der Farbstoff wird durch Umlösen und Fällen mit Salz rein erhalten und getrocknet als Kalium- oder Natriumsalz in den Handel gebracht. Während die Diazophenole rothgelbe Farbstoffe liefern, geben die Diazophenoläther rothe bis blaurothe Nüancen. Die Diazonaphtoläther dagegen geben rothviolette bis violette Farbstoffe. —

4. **Resorcinfarben.** H. Fischer[2]) theilt die Ergebnisse seiner Arbeit über Resorcinsulfosäuren mit. Trägt man bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach 1 Th. fein zerriebenes Resorcin in 4 Th. concentrirte englische Schwefelsäure unter Umrühren ein, so ist im Anfange keine Temperaturerhöhung wahrzunehmen; nach etwa 15 Minuten aber steigt das Thermometer rasch auf 90° C. und es erstarrt die syrupös gewordene Masse zu einem compakten Krystallbrei, welcher sich nach dem Abkühlen zu einer teigigen Consistenz zerdrücken lässt. Man streicht diese Masse zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure auf poröse Thonplatten und löst, nachdem die Säure aufgesaugt ist, den stark hygroskopischen Rückstand in warmem Wasser, versetzt die erhaltene Lösung mit geschlämmtem kohlensaurem Baryt im Ueberschusse und filtrirt heiss. Aus dem Filtrate krystallisirt bald das Barytsalz der Resorcindisulfosäure. Die Ausbeute desselben beträgt nahezu die theoretische Menge des verwendeten Resorcin. Aus diesem Barytsalze wurden zwei Kalisalze von verschiedenem Wassergehalte, das Natronsalz, das Kupfer- und das Bleisalz dargestellt, deren Krystallgestalt Ditscheiner bestimmte. Wird das resorcindisulfosaure Natron mit der dreifachen Menge ätzenden Natrons in einer Silberschale so lange verschmolzen, bis eine starke Wasserstoffgasentwickelung eintritt, so unterbricht man die Einwirkung. Die erhaltene Schmelze ist dann ein Gemisch von unzersetztem resorcindisulfosauren Natron, von schwefligsaurem Natron und eines neuen Natronsalzes, das der Resorcinmonosulfosäure. Zur Gewinnung der Salze der letzteren Säure löst man die Schmelze in Wasser, sättigt das vorhandene Aetznatron mit Essigsäure und fällt aus der fast klaren Lösung die Resorcindisulfosäure und die schweflige Säure mit einem

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2108; Chem. Industrie 1879 Nr. 11 p. 412; Chem. Zeit. 1879 Nr. 38 p. 548.
2) H. Fischer, Wien. Anz. 1879 p. 76; Chem. Centralbl. 1879 p. 327.

Ueberschusse von Aetzbaryt, filtrirt dann und fällt den überschüssig angewandten Baryt in der Wärme mit Kohlensäure. Nach Beseitigung des kohlensauren Baryts wird die in der Lösung befindliche Resorcinmonosulfosäure mit Bleiessig gefällt, das erhaltene basische Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die so gebildete Säure mit den kohlensauren Salzen gesättigt. Auf diese Weise werden das Kalisalz, das Natronsalz und das des Barytes dargestellt. Ebenso wurde das Kalisalz der Resorcindisulfosäure verschmolzen, und es zeigte sich, dass zur Gewinnung der Monosäure sich dieses Salz besser eignet als das bei dem vorhergehenden der Fall ist. Schliesst man jedoch weiter, so hört die stürmische Wasserstoffgasentwickelung auf, der Schaum sinkt ein; in diesem Augenblicke vergrössert man die Flamme, wodurch neuerdings eine Gasentwickelung eintritt, in diesem Stadium erhält man die Schmelze, bis dieselbe eine braune Farbe annimmt; hierauf unterbricht man diese Operation, löst die abgekühlte Masse in Wasser, sättigt mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich Anfangs Schwefelwasserstoff, später schweflige Säure entwickelt, filtrirt den gebildeten Schwefel und den kohligen Rückstand ab und schüttelt das Filtrat mit Aether. Nach dem Abdunsten des letzteren erhält man eine genügende Quantität eines krystallisirten Körpers, der sich als Phloroglucin erwies. — V. Tedeschi[1]) bringt eine Mittheilung über Resorcindisulfosäure. Der Verf. hatte die Absicht, sich eingehender mit Resorcinsulfosäuren, namentlich mit der Frage zu beschäftigen, ob eine Tetrasulfosäure des Resorcins zu erhalten sei. Da aber H. Fischer in Weselsky's Laboratorium sich laut vorstehender Mittheilung mit demselben Gegenstande beschäftigt, so hat der Verf. einstweilen seine Arbeiten unterbrochen und berichtet nur kurz über die bisher erhaltenen Resultate. Es wurde zunächst eine Disulfosäure dargestellt, um von dieser ausgehend mittelst SO_3 und P_2O_5 zu einer Tetraverbindung zu gelangen. Piccard und Humbert haben zuerst durch Auflösen von Resorcin in heisser englischer Schwefelsäure eine Resorcindisulfosäure dargestellt, die sich besonders durch ihr fast unlösliches basisches Barytsalz auszeichnet. Durch Abänderung des Verfahrens wurde eine Disulfosäure erhalten, die mit kohlensaurem Baryt abgesättigt ein gut krystallisirtes lösliches neutrales Barytsalz lieferte, die also möglicherweise eine Isomere der schon bekannten darstellen konnte. Vergleichende Versuche mit der zu diesem Zwecke dargestellten Säure, namentlich die krystallographischen Messungen der Kalisalze ergaben aber die Identität. Das unlösliche basische Bariumsalz kann nicht durch Behandlung der Säure mit Carbonaten resp. $BaCO_3$ erzeugt werden. Die freie Säure krystallisirt in feinen langen Nadeln und enthält, über Schwefelsäure getrocknet, noch 2 Mol. Krystallwasser, das nicht ohne Zersetzung aus der Substanz ausgetrieben werden kann. Sie giebt gut krystallisirte neutrale Salze, von

1) V. Tedeschi, Wien. Anz. 1879 p. 77; Chem. Centralbl. 1879 p. 375.

denen das Kali- und Barytsalz analysirt wurde. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird daraus etwas Phloroglucin erhalten, indem offenbar zum Theil Rücksubstitution von Wasserstoff eintritt. — Ueber die Darstellung von Phloroglucin aus Resorcin bringen L. Barth und J. Schreder[1]) folgende Notizen: Schmilzt man Resorcin mit überschüssigem käuflichen Natronhydrat bis das nach einiger Zeit eintretende Schäumen mässiger wird (nach etwa 25 Minuten Schmelzdauer), löst die erkaltete hell chocoladenfarbene Masse in verdünnter Schwefelsäure, filtrirt warm von den abgeschiedenen braunen Flocken und schüttelt das klare Filtrat wiederholt mit Aether aus, so erstarrt die durch Abdestilliren concentrirte ätherische Lösung nach kurzer Zeit breiartig. Die abgesaugte, gepresste und unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisirte Masse stellt reines Phloroglucin dar. Das Filtrat enthält ausser weiterem Phloroglucin etwas unzersetztes Resorcin, Brenzcatechin, ein noch nicht näher charakterisirtes Condensationsprodukt und ein solches von der Zusammensetzung eines Tetraoxydiphenyls (mit Zinkstaub erhitzt, Diphenyl liefernd), ähnlich, aber nicht identisch mit dem von Barth aus Sappanholzextrakt dargestellten Sappanin. Das Hauptreaktionsprodukt ist jedoch Phloroglucin, gegen 70 Proc. des verwendeten Resorcins betragend. Diese Ausbeute, zusammengehalten mit der relativen Billigkeit des Ausgangsmaterials, der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung, stellt das Verfahren als ein vorzügliches zur Beschaffung beliebiger Mengen dieses bisher ziemlich schwer zugänglichen Körpers dar. —

Die titrimetrische Bestimmung des Resorcins führt Degener[2]) in ähnlicher Weise aus, wie die des Phenols[3]). Auch auf Resorcin wirkt Bromwasser momentan ein unter Bildung von in Wasser schwer löslichem Tribromresorcin:

$$C_6H_4(OH)_2 + 3\ Br_2 = C_6HBr_3(OH)_2 + 3\ HBr.$$

Theils weil das Tribromresorcin in Wasser merklich löslich ist, theils weil man bei den stets etwas gefärbten Lösungen nicht ganz reinen Resorcins eine gelbliche Farbe des überschüssigen Broms nicht deutlich bemerken kann, ist es hier nicht zweckmässig, eine deutlich gelbe Färbung der auf hellblauer Unterlage befindlichen Flüssigkeit (wie dies beim Phenol bekanntlich geschieht) als Endreaktion anzunehmen. Es ist vielmehr vorzuziehen, das durch überschüssig zugefügtes Brom aus Jodkalium abgeschiedene Jod erst ohne Zusatz von Stärkekleister mit überschüssigem Natriumthiosulfat zurückzutitriren, hierauf

---

1) L. Barth und J. Schreder, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 416 und 503; Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXII Nr. 10 p. 529, 531; Chem. Centralbl. 1879 p. 261 und 262; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 169; 6 p. 200.

2) Degener, Journ. f. prakt. Chemie 20 p. 322; Chem. Zeit. 1879 Nr. 46 p. 686.

3) Jahresbericht 1878 p. 1063.

Stärkekleister zuzusetzen und den Ueberschuss des Thiosulfates mit Jodkaliumlösung zu bestimmen. Wollte man Stärkekleister gleich von Anfang an zusetzen, so würde die gebildete Jodstärke durch ihr festes Anhaften an das niederfallende Tribromresorcin nur langsam durch dithionigsaures Natron zersetzt und die Operation dadurch verzögert werden. Da die eben besprochene Methode, besonders wenn man längere Zeit danach zu arbeiten hat, den Uebelstand hat, dass sie die Respirationsorgane sehr belästigt, so empfiehlt Degener auch noch folgende titrimetrische Bestimmung des Resorcins mit *Chlorkalklösung*. Man lässt zu der mit einer genügenden Menge Jodkalium und Alkali versetzten, sehr verdünnten Resorcinlösung Chlorkalk in geringem Ueberschuss fliessen; dann fügt man vorsichtig verdünnte Salzsäure hinzu und lässt nun rasch Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung dazulaufen. Mit Jodkalium wird der Ueberschuss des letzteren nach Zusatz von Stärkekleister zurücktitrirt. Aus der klaren Flüssigkeit setzt sich hierbei ein rosarother bis weisser flockiger Niederschlag von Trijodresorcin ab. Sämmtliche Lösungen müssen stark verdünnt sein. — Adolf Baeyer[1]) arbeitete über das Phtalaphenon und das Phenolphtaleïn. Letzteres ist ein Dioxysubstitutionsprodukt des sogenannten Phtalaphenons und das Phtalaphenon kein Keton, sondern ein Diphenylphtalid. Schliesslich macht der Verf. auf die nahen Beziehungen aufmerksam, welche zwischen dem Phtaleïn und der Rosolsäure stattfinden. —

V. Merz und G. Zetter[2]) machen Mittheilungen über die Darstellung von Styphninsäure aus Resorcin und von Trinitroorcin aus Orcin. Zum Zweck der Darstellung der Styphninsäure trägt man Resorcinpulver in kleinen Portionen in die 5—6fache Menge, bis auf etwa 40° erwärmte Schwefelsäure ein, wobei man tüchtig umrührt, um die Bildung rother Knollen zu verhüten und soll ein neuer Zusatz so lange unterbleiben, bis die vorherige Portion sich gelöst hat. Die Lösung des Resorcins geht rasch und unter so viel Wärmeentwickelung vor sich, dass die Temperatur auch ohne weitere Wärmezufuhr auf 40° bleibt, sogar noch einige Grad höher steigt. Sobald sich alles Resorcin gelöst hat, bringt man die rothe klare Lösung aufs Wasserbad, wo sie sehr bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Die entstandene Resorcindisulfosäure lässt sich übrigens durch Waschen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Saugfilter von der gefärbten Mutterlauge befreien. Zu der durch fliessendes Wasser gekühlten Disulfosäuremischung lässt man unter Umrühren concentrirte Salpetersäure, die mit 10 Gewichtsprocent Wasser versetzt ist, eintropfen, wobei die Temperatur 10—12° nicht überschreiten darf. Die

---

1) Adolf Baeyer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 642.

2) V. Merz und G. Zetter, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2035; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 199; 1880 Nr. 1 p. 15.



Reaktionsmasse wird bald gelb und setzt mehr und mehr gelbe krystallinische Bildungen ab. Weiterhin ist concentrirte Salpetersäure ohne Wasserzusatz und endlich rauchende Salpetersäure anzuwenden und zwar so lange, bis der gesammte Säurezusatz das etwa 2- bis $2^1/_2$fache der theoretischen Menge ausmacht. Das Reaktionsprodukt wird über Nacht sich selbst überlassen, dann allmälig in das $1^1/_2$ bis 2fache Volum kalten Wassers eingetragen, worauf man das ausgeschiedene, hellgelbe Nitroprodukt durch Decantiren, dann auf dem Saugfilter, bis zum Verschwinden aller Schwefelsäure wäscht, und schliesslich auf dem Wasserbade trocknet. Durch Eindampfen der Mutterlauge lassen sich weitere, nicht unerhebliche Mengen der gleichen Substanz erhalten. Das so bereitete Produkt bildet eine lichtgelbe, körnigkrystallinische Masse, welche bei 174,5° schmilzt und überhaupt alle Eigenschaften der reinen Styphninsäure zeigt. Die Ausbeute beträgt bis 95 Proc. der theoretischen. Das Trinitroorcin lässt sich nicht so leicht darstellen, wie die Styphninsäure. Durch Erhitzen des Orcins mit 5—6 concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad, dann im Oelbad schliesslich bis 150°, entsteht eine flüssige, grünbraune, nicht erstarrende Masse, welche in nahezu derselben Weise wie das Resorcinschwefelsäureprodukt unter Kühlung durch Eis und Anwendung von zunächst mässig verdünnter Salpetersäure nitrirt wurde. Bei richtiger Nitrirung entsteht eine rothbraune feinnadlige Ausscheidung, welche auf weiteren Säurezusatz zunächst partiell verschwindet, später aber um so reichlicher wieder auftritt. Das schliesslich durch Wasser abgeschiedene, dann gewaschene rohe Trinitroorcin schiesst aus seiner heissen wässerigen Lösung, nach reichlichem Salzsäurezusatz (welcher die Löslichkeit wie bekannt sehr vermindert) in langen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 163,5° an (Stenhouse gab 162° an). Die Ausbeute an reinem Trinitroorcin betrug 60 Proc. der theoretischen. Durch *Reduktion der Styphninsäure* mit Zinn und Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff aus der wässerigen Lösung wurde das Chlorhydrat des Triamidoresorcins erhalten, durch Versetzen der Lösung des letzteren mit schwach überschüssigem Eisenchlorid das Chlorhydrat des Amidodiimidoresorcins. Dieses mit 8—10procentiger Salzsäure auf 140—150° erhitzt, lieferte Trioxychinon ($C_6HO_2.O_3$) vielleicht auch ein Polymeres davon. Das Trioxychinon krystallisirt in schweren dunklen Schuppen von deutlichem Messingglanz oder bildet ein amorphes fast schwarzes Pulver. Seine Löslichkeit ist im Ganzen gering. Seide erlangt durch die alkoholische Lösung eine angenehme und sehr beständige, dunkelaschblonde Farbe. Die Lösungen der Alkalisalze setzen an der Luft dunkle Substanz ab. Das Bariumsalz ist dunkelblauschwarz, trocken fast schwarz, in heissem Wasser etwas löslich, das Bleisalz auch in kochendem Wasser unlöslich. Auf dieselbe Weise wurde Trioxytoluchinon dargestellt. Es werden dann einige Derivate dieser beiden Körper, sowie die Herstellung von Substitutionsprodukten der Styphninsäure besprochen, hinsichtlich deren auf die

Originalarbeit verwiesen sei. — Ch. Kopp[1]) führte eine spektralanalytische Untersuchung aus der Resorcinfarbstoffe, die in neuerer Zeit in den Handel gekommen sind[2]). —

5. **Naphtalinfarben.** Ueber die Naphtopikrinsäure (Trinitronaphtol), welche Diehl und Merz[3]) durch Nitriren von Martiusgelb erhielten, machen Bourcart und Labhardt[4]) weitere Mittheilungen; sie erhielten diese Säure aus dem Bromnaphtalin, resp. aus Dinitrobromnaphtalin. — R. Meldola[5]) macht Mittheilungen über neue Farbstoffe, erhalten durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole, welche nicht die Methylgruppe enthalten. Ein Mol. β-Naphtol wird bei einer Temperatur von ungefähr 110° C. in dem gleichen Gewicht Eisessig gelöst und in die Lösung nach und nach 1 Mol. Nitrosodimethyanilinhydrochlorid eingetragen, wobei das Gemenge bald eine schöne blaue Farbe und Bronceglanz annimmt. Nachdem die Reaktion beendet, wäscht man die Schmelze mit Wasser, löst sie in heissem Alkohol und fügt Salzsäure hinzu. Beim Erkalten scheiden sich dann prachtvolle, lange, bronzefarbene Nadeln, die Kupferglanz zeigen, aus. Sie sind das salzsaure Salz der Base und lösen sich in Wasser und Alkohol mit prächtiger, blauvioletter Farbe. In gleicher Weise hat Verf. die entsprechenden Verbindungen mit Resorcin und α-Naphtol dargestellt. Erstere ist ein blauvioletter, letztere ein rother Farbstoff. — A. Guyard[6]) ist es neuerdings gelungen, die von Laurent gefundenen und dann wieder lange Zeit verlorenen Carminnaphta darzustellen[7]). Nach vielen vergeblichen Versuchen erhielt er auf folgende Weise ein gutes Resultat: Er löste in genügenden Mengen Eisessig einestheils 128 Grm. Naphtalin und andrerseits 600 Grm. Chromsäure auf. Nach und nach fügte er dann, bei gelinder Wärme, die gelöste Chromsäure zu der Naphtalinlösung, bis das Gemisch eine schön grüne Färbung erlangte, und kochte dann noch einige Minuten. Sättigt man nun durch ein Alkali und säuert neuerdings die Flüssigkeit an, so fällt Naphtalincarmin in rothbraunen Flocken nieder, die sich auf einem Filter sammeln lassen. Der Verf. betrachtet den Naphtalincarmin nicht als ein einfaches, durch die Chromsäure bei Gegenwart von Essigsäure bewirktes Oxydationsprodukt des Naphtalins, sondern er fand, dass sich

1) Ch. Kopp, Bullet. de la soc. ind. de Mulhouse 1879 p. 199; Dingl. Journ. 233 p. 432; Chem. Centralbl. 1879 p. 781.

2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1086.

3) Jahresbericht 1878 p. 1091.

4) Bourcart und Labhardt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 679; Monit. scientif. 1879 Nr. 455 p. 1202; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 242.

5) R. Meldola, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2065; Chem. Zeit. 1879 Nr. 47 p. 705.

6) A. Guyard, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 2 p. 64; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1006 p. 104; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 382; Chem. Centralbl. 1879 p. 214.

7) Jahresbericht 1855 p. 325; 1860 p. 486; 1861 p. 544.

zunächst ein flockiger, gelblichweisser Körper bildet, welcher durch seine helle Farbe und seine Löslichkeit in Essigsäure leicht der Beobachtung entgeht. Dieser Körper kann für sich erhalten werden, wenn man seine Lösung in Essigsäure mit ihrem zehn- bis fünfzehnfachen Gewichte Wasser versetzt, wodurch er ausgefällt und auf einem Filter gesammelt wird. Wenn dieser Körper nun mit Alkalien behandelt wird, so erhält man eine rothbraune Lösung, aus welcher verdünnte Säuren Naphtalincarmin fällen. Derselbe erscheint als ein sehr beständiger Körper, welcher der Einwirkung der Reagentien gut widersteht. Er färbt Wolle und Seide ohne Beize dunkelbraunroth und die mit Metalloxyden gebeizte Baumwolle mehr oder minder dunkel rehbraun. — P. Weselsky und R. Benedikt[1]) geben die Resultate einer Untersuchung über verschiedene Azoverbindungen (*Azobenzolphloroglucin*, *Paraazotoluolphloroglucin*, *Paraazophenolphloroglucin, Azoderivate des Naphtylamins*). Hierzu bemerkt P. Griess[2]), dass er die daselbst erwähnte durch Einwirkung von schwefelsaurem Diazobenzol auf Naphtylamin erhaltene Verbindung bereits im Jahre 1864 als Diazobenzolamidonaphtol beschrieben habe. Die Base besitzt stark färbende Eigenschaften, ist jedoch sehr schwer löslich in Wasser, so dass Verf. glaubt, dass besser die von ihm vor geraumer Zeit entdeckte Sulfosäure als rothgelber Farbstoff verwendbar sein kann. Man erhält dieselbe durch Vermischen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Naphtylamin mit der äquivalenten Menge Diazobenzoesulfosäure (aus Sulfanilsäure) und nachdem man die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen hat, zum Kochen erhitzt. Die gereinigte Säure bildet mikroskopische braunviolette, selbst in kochendem Wasser wenig lösliche Nadeln. Die Salze sind meist sehr krystallisationsfähig. Selbst die verdünntesten wässrigen Lösungen der Säure werden durch überschüssiges Kali orangefarben, durch Mineralsäuren tief magentaroth gefärbt. Man kann diese Eigenschaft zu einer höchst empfindlichen *Reaktion auf salpetrige Säure* benutzen, welche an Schärfe noch die vom Verf. früher angegebene mit Phenylendiamin übertrifft. Versetzt man eine auch nur Spuren salpetriger Säure enthaltende Flüssigkeit nach Ansäuerung mit reiner Schwefelsäure, mit etwas Sulfanilsäurelösung und etwa 10 Minuten nachher mit einigen Tropfen einer durch Knochenkohle entfärbten schwefelsauren Naphtylaminlösung, so bemerkt man nach kurzer Zeit das Auftreten einer rothen Färbung. Man kann auf diese Weise z. B. die salpetrige Säure im Speichel nachweisen. —

Die Badische Anilin- und Sodafabrik[3]) (in Mannheim)

---

1) P. Weselsky und R. Benedict, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 226.

2) P. Griess, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 426; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 170.

3) Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 240; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1364; Dingl. Journ. 234 p. 322; Chem. Zeit. 1879 Nr. 10 p. 112; 28 p. 383.

nahm ein Patent auf die Herstellung rother und brauner Naphtalinfarbstoffe (Sulfosäuren der Oxyazonaphtaline) (D. R. P. Nr. 5411). *Erste Methode.* Naphtylamin wird durch salpetrige Säure in seine Diazoverbindung übergeführt und der so erhaltene Diazokörper mit einem der beiden Naphtole der gegenseitigen Einwirkung unterworfen. Zweckmässig verfährt man in der Weise, dass man die aus salzsaurem Naphtylamin und Natriumnitrit bereitete Auflösung des Diazonaphtalinchlorids in eine kalte und verdünnte alkalische Auflösung des Naphtols nach und nach einträgt, bis die sofort eintretende Fällung nicht mehr zunimmt. Bis zum Schluss der Operation erhält man die Flüssigkeit alkalisch, dann säuert man dieselbe schwach an und filtrirt den Niederschlag des Oxyazonaphtalins.

$$\underbrace{C_{10}H_7N = NCl}_{\text{Diazonaphtalinchlorid}} + \underbrace{C_{10}H_7OK}_{(\alpha\beta)\ \text{Naphtolkalium}} = \underbrace{C_{10}H_7N = NC_{10}H_6(OH)}_{(\alpha\beta)\ \text{Oxyazonaphtalin}} + \underbrace{KCl}_{\text{Chlorkalium}}$$

Nach dem Waschen und Trocknen wird der Niederschlag durch Erwärmen mit zwei Theilen rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt auf dem Wasserbade in seine Sulfosäure übergeführt; nach beendigter Einwirkung löst sich die Mischung klar im Wasser. Man wandelt die Sulfosäure in ihr Natriumsalz um, das man durch Abdampfen in fester Form erhalten kann.

Zweite Methode. Naphtylamin wird in seine Diazoverbindung verwandelt und gleiche Moleküle des erhaltenen Diazokörpers und einer der beiden isomeren Naphtolsulfosäuren werden der gegenseitigen Einwirkung unterworfen. Die Auflösung des Diazonaphtalinchlorids wird in eine kalte und stark alkalische Auflösung der Naphtolsulfosäuren eingetragen, bis keine fernere Farbstoffbildung erkennbar ist. Als „Naphtolsulfosäuren" wird das sich aus der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Naphtole bei mehrstündigem Erwärmen auf ungefähr 100° C. bildende Gemisch von Mono- und Disulfosäuren der Naphtole bezeichnet.

$$\alpha)\ \underbrace{C_{10}H_7N = NCl}_{\text{Diazonaphtalinchlorid}} + \underbrace{C_{10}H_6(SO_3Na)ONa}_{\alpha\beta\ \text{Naphtolmonosulfos. Natr.}} = \underbrace{C_{10}H_7N = NC_{10}H_5(SO_3Na)OH}_{(\alpha\beta)\ \text{Oxyazonaphtalinmonosulfos. Natr.}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlornatr.}}$$

$$\beta)\ \underbrace{C_{10}H_7N = NCl}_{\text{Diazonaphtalinchlorid}} + \underbrace{C_{10}H_5(SO_3Na)_2ONa}_{\alpha\beta\ \text{Naphtoldisulfos. Natr.}} = \underbrace{C_{10}H_7N = NC_{10}H_4(SO_3Na)_2OH}_{(\alpha\beta)\ \text{Oxyazonaphtalindisulfos. Natr.}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlornatr.}}$$

Dritte Methode. Die Sulfosäuren des Naphtylamins $C_{10}H_6(SO_3H)NH_2$ werden in ihre entsprechenden Diazoverbindungen übergeführt und zu gleichen Molekülen mit α-Naphtol oder β-Naphtol combinirt, wobei folgende Reaktion eintritt:

$$\underbrace{C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\SO_3\end{matrix}\right\rangle N}_{\text{Diazosulfoxylnaphtalin}} + \underbrace{(\alpha\beta)\,C_{10}H_7ONa}_{\text{Naphtol-Natrium}} =$$

$$\underbrace{C_{10}H_6(SO_3Na)N = NC_{10}H_6OH}_{(\alpha\beta)\text{ Oxyazonaphtalinmonosulfos. Natrium}}$$

War die Naphtylaminsulfosäure, wie die Naphtionsäure von Piria, schwerlöslich in Wasser, so ist dies auch für die entstehende Oxyazonaphtalinsulfosäure der Fall. Die besten Resultate hinsichtlich der Qualität des erzeugten Farbstoffes wurden mit β-Naphtol und der Naphtionsäure oder den schwerlöslichen Naphtylaminsulfosäuren erzielt. Als Beispiele werden nachstehende Darstellungsmethoden angeführt: 1 Theil Nitronaphtalin wird in ein Gemisch von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, die entstandene Lösung bis zur völligen Umwandlung des Nitronaphtalins auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit 10 Theilen Wasser verdünnte Lösung der Nitronaphtalinsulfosäuren wird in bekannter Weise durch Eisen reducirt, und die Mischung der entstandenen Naphtylaminsulfosäuren durch Uebersättigen mit Kalkmilch und Filtriren in deren Kalksalze übergeführt. Aus den zweckmässig durch Eindampfen concentrirten Lösungen wird die schwerlösliche Modifikation der Naphtylaminsulfosäuren durch Salzsäurezusatz abgeschieden und von den leicht löslichen Sulfosäuren durch Filtration getrennt. Die schwerlösliche Sulfosäure wird durch Natriumnitrit in die gleichfalls schwerlösliche Diazoverbindung übergeführt und letztere in kleinen Antheilen in eine kalte und bis zum Schluss der Operation alkalisch zu erhaltende β-Naphtollösung eingetragen, bis sich keine fernere Zunahme des Farbstoffniederschlages zeigt. Das sich krystallinisch abscheidende dunkelrothe Natronsalz der β-Oxyazonaphtalinsulfosäure wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. In derselben Weise verfährt man bei der Verwendung der schwerlöslichen Naphtylaminsulfosäure, welche man durch mehrstündiges Erwärmen von 1 Theil Naphtylamin mit 3 Theilen rauchender Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt bei 70 bis 80° C. darstellt und durch Eintragen in 20 Theile Wasser und Filtriren von der gleichzeitig entstehenden leichtlöslichen Sulfosäure getrennt erhalten kann. Bei der Verarbeitung der leichtlöslichen Naphtylaminsulfosäuren entstehen die leichtlöslichen Alkalisalze der entsprechenden Farbstoffsäuren. Zur Abscheidung des Farbstoffes in fester Form fällt man die Lösungen durch Kochsalz oder übersättigt dieselben mit Salzsäure und führt die sich abscheidende Sulfosäure in ihr Natronsalz über.

Vierte Methode. Die Naphtylaminsulfosäuren werden diazotirt und mit gleichen Molekülen der α- oder β-Naphtolsulfosäure in alkalischer Lösung combinirt. Auf diesem Wege entstehen die Bisulfosäuren der Oxyazonaphtaline.

$$\underbrace{C_{10}H_6\left\langle \begin{matrix} N \\ SO_3 \end{matrix} \right\rangle N}_{\text{Diazosulfoxylnaphtalin}} + \underbrace{C_{10}H_6(SO_3Na)ONa}_{\alpha\beta\,\text{Naphtolmonosulfos. Natr.}} = \underbrace{C_{10}H_6(SO_3Na)N = NC_{10}H_5(SO_3Na)OH}_{\alpha\beta\ \text{Oxyazonaphtalinbisulfosaures Natrium}}$$

Fünfte Methode. Wird in den vorstehenden Darstellungsmethoden das Naphtol durch Dioxynaphtalin ersetzt, so entstehen die entsprechenden Sulfosäuren des Dioxyazonaphtalins:

$$C_{10}H_7N = NC_{10}H_5(OH)_2,$$

welche den wesentlichen Farbstoffcharakter der entsprechenden Naphtolfarbstoffe an sich tragen. Es werden auch Gemische der verschiedenen Naphtole und Naphtolsulfosäuren zur Farbstoffdarstellung nach den angegebenen Methoden benutzt. Die angeführten Gewichtsverhältnisse sowie Temperaturangaben werden nicht als bindend angesehen. —

6. **Anthracen** und zur Darstellung von Farbstoffen verwendbare **Anthracenderivate.** Zur Erleichterung der Uebersicht über die hier in Betracht kommenden Anthracenabkömmlinge geben wir im Nachstehenden in tabellarischer Form sämmtliche bis 1880 dargestellten Derivate nebst ihren Bruttoformeln:

Anthracen $C_{14}H_{10}$.
Anthracensulfosäure $C_{14}H_9—SO_2—OH$.

Anthrachinon (Oxanthracen) $C_{14}H_8O_2$.
Anthrachinonmonosulfosäure $C_{14}H_7O_2(SO_3H)$.
Anthrachinondisulfosäure $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$.

Oxyanthrachinon (Monoxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_3$.

Dioxyanthrachinone $C_{14}H_8O_4$ oder $C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Von den zehn möglichen Dioxyanthrachinonen sind bisher *neun* isomere Verbindungen erhalten worden, nämlich

1. Alizarin.
2. Chinizarin.
3. Purpuroxanthin (Xanthopurpurin).
4. Frangulinsäure.
5. Anthraflavon.
6. Anthraflavinsäure.
7. Isanthraflavinsäure.
8. Chrysazin, deren Tetranitroverbindung die Chrysamminsäure $C_{14}H_{12}(NO_2)_4(OH)_2O_2$ ist.
9. Anthrarufin.

Trioxyanthrachinone $C_{14}H_8O_5$ oder $C_{14}H_5(OH)_3O_2$. Die bekannten *sechs* isomeren Verbindungen sind:

1. Purpurin.
2. Anthrapurpurin.
3. Flavopurpurin.
4. Oxychrysacin.
5. Anthragallol.
6. Oxyanthrarufin.

Tetraoxyanthrachinone $C_{14}H_8O_6 = C_{14}H_4(OH)_4O_2$. Man kenn davon *drei* isomere Verbindungen:

1. Anthrachryson.
2. Rufiopin.
3. Oxypurpurin.

Hexaoxyanthrachinon $C_{14}H_8O_8$, $2\,H_2O$.

1. Rufigallol.

Weitere Abkömmlinge des Anthracens.

Pseudopurpurin $C_{15}H_8O_7$ (in der Wärme in Purpurin und Kohlensäure zerfallend und nach Rosenstiehl der Salicylsäure analog construirt).

Homologe Derivate des Anthracens.

Methylanthracen $C_{15}H_{12}$.
Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$.
Methylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_2$.
Dioxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_4$ $\begin{cases} \text{1. Methylalizarin.} \\ \text{2. Chrysophansäure.} \end{cases}$
Trioxymethylanthrachinon (Emodin) $C_{15}H_{10}O_5$ oder $C_{14}H_4 \begin{cases} CH_3 \\ (OH)_3O_2. \end{cases}$

Hardman und Wischin[1]) liessen sich Verbesserungen in der Herstellung von Anthracen patentiren (E. P. Nr. 4517). Die Patentträger lassen Dämpfe von über 220° C. siedenden Kohlenwasserstoffen, welche bei der Kohlentheerdestillation zuletzt übergehen, über eine bis zur Dunkelrothglut erhitzte Schicht Kohlenstoff, wie Koks, Holzkohle, Thierkohle oder ein mit Kohlenstoff imprägnirtes poröses Material streichen. Ein kleiner Theil der genannten Kohlenwasserstoffe wird nun unter dem Einflusse der Wärme und wahrscheinlich der Oberflächenwirkung der Kohle in Anthracen verwandelt. Die am besten geeigneten Kohlenwasserstoffe sind die unter dem Namen „Anthracenöl" bekannten. Zur Ausführung des Verfahrens kann man gewöhnliche Gasretorten benutzen, welche mit zerbrochenen Koksstücken etc. gefüllt und zur Dunkelrothgluth erhitzt werden. Man lässt nun an einem Ende das Anthracenöl in einem langsamen und regelmässigen Strome eintreten. Die theilweise in Anthracen verwandelten Dämpfe treten am andern Ende der Retorte in eine Röhre aus und werden wie gewöhnlich condensirt. Das in dem condensirten Produkt enthaltene Anthracen wird mittelst der bekannten Processe gereinigt. — C. Graebe und W. Knecht[2]) haben das von Brunck[3]) im Rohanthracen aufgefundene Carbazol der Zusammensetzung $C_{18}H_{11}N$ synthetisch beim Hindurchleiten von β-Phenylnaphtylamin durch glühende Röhren erhalten. Dasselbe liefert das Carbazol unter denselben Bedingungen, unter denen Diphenylamin in Carbazol übergeht. Es ist somit die früher von den Verff. ausgesprochene Ansicht, das betreffende Carbazol sei ein Imidophenylnaphtalin $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} > NH$, durch die Synthese bestätigt. Zur vollständigen Auflösung dieser Formel fehlen zunächst noch weitere Anhaltspunkte. — Zur Darstellung des Anthrachinons bedient man sich in manchen Fabriken des Kaliumdichromates und einer Säure; die Chromoxyd enthal-

---

1) Hardman und Wischin, Chem. Zeit. 1879 Nr. 50 p. 753.
2) C. Graebe und W. Knecht, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2242.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 341.

tende Lauge lässt man weglaufen. In anderen Fabriken verwendet man Calciumchromat, aber nach einem Verfahren, welches nicht unbedeutende Nachtheile zeigt. Die letzteren werden nun durch folgendes Verfahren vermieden, auf welches E. Heinzemann[1]) (in Bad Schwalbach) ein Patent (D. R. P. Nr. 4570 v. 28. Juni 1878) erhielt. Man oxydirt das Anthracen mit Kaliumdichromat und Salzsäure in üblicher Weise, presst das erhaltene Rohchinon ab, bringt die Chromchlorid enthaltene Lauge in einen passenden Bottich, setzt auf 1 Aequivalent Dichromat 3 Aequivalente Manganhyperoxyd (am besten in Form des Braunsteinschlammes, wie er nach dem Weldon'schen Regenerationsverfahren erhalten wird) hinzu und erwärmt unter Umrühren. Es bildet sich dann leicht Chromsäure nach der Gleichung:

$$Cr_2Cl_6 + 3MnO_2 = 2CrO_3 + 3MnCl_2.$$

Da der künstliche Braunstein noch Manganoxydul und ausserdem Kalkhydrat enthält, so fällt ein Theil der Chromsäure an Mangan gebunden nieder. Niederschlag und Lösung werden direkt unter allmäligem Zusatz von Salzsäure zur Oxydation einer neuen Menge Anthracen benutzt. Nach der Reduktion der Chromsäure hat man in der von dem Anthrachinon abgepressten Lauge Chromchlorid und Manganchlorür; dieselbe wird wieder mit der gleichen Menge Braunstein erwärmt und dann mit Kalkmilch neutralisirt, wodurch das chromsaure Mangan vollständig niederfällt. Dasselbe wird abgepresst und unter allmäligem Zusatz von Salzsäure zur Oxydation einer neuen Menge Anthracen benutzt. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthält, wenn man nur so viel Kalkmilch zusetzte, bis die Lösung farblos wurde und neutrale Reaktion annahm, alles Mangan, welches nicht von der gebildeten Chromsäure zur Bildung von chromsaurem Mangan gebunden wurde. Diese Lösung wird mit Kalkmilch vollständig ausgefällt und das niedergefallene Manganoxydul nach dem Verfahren von Weldon durch Einblasen von Luft wieder in künstlichen Braunstein verwandelt. Während das Anthracen mit dem chromsauren Mangan oxydirt wird, erfolgt auch die Regeneration des Braunsteins, so dass der letztere dann gleich wieder zur Oxydation von Chromchlorid verwendet werden kann. Das Verfahren lässt sich auch in der Weise abändern, dass man bei der ersten Oxydation des Anthracens unter allmäligem Zusatz von Salzsäure gleichzeitig chromsaures Kali und Braunstein anwendet. Hierbei wird zuerst das chromsaure Kali reducirt und dann das entstandene Chromchlorid sofort wieder durch den vorhandenen Braunstein zu Chromsäure oxydirt, so dass eine fortwährende Bildung und Reduktion von Chromsäure erfolgt und auf diese Weise die Chromsäure continuirlich den Sauerstoff des Braunsteins auf das vorhandene Anthracen überträgt. Hierbei ist nur eine verhältnissmässig geringe Menge chromsauren Kalis nöthig, aber eine gleiche Menge Manganhyperoxyd, wie bei dem zuerst

1) E. Heinzemann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1141; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 265; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 167; Chem. Zeit. 1879 Nr. 17 p. 210; Dingl. Journ. 233 p. 165.



beschriebenen Verfahren. Nach vollständiger Reduktion des angewendeten Braunsteins und chromsauren Kalis wird dann mit Kalkmilch gefällt und das niedergegangene Manganoxydul wie vorher durch Luftdurchblasen oxydirt. Nach dem Absetzen des künstlichen Braunsteins und Abziehen der über demselben stehenden Chlorcalciumlösung wird dann der ganze Niederschlag in den Oxydationsbottich gepumpt, und unter allmäligem Zufluss von Salzsäure beginnt die Oxydation einer neuen Menge von Anthracen. In dieser Weise wird sowol Chromsäure als auch Braunstein stets regenerirt und in den Kreislauf der Fabrikation zurückgeführt. — H. v. Pechmann[1]) bringt einige vorläufige Mittheilungen über die Constitution des Anthrachinons. —

R. Bourcart[2]) erhielt bei der Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachinonsulfonsäure und zwar bei 48stündiger Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf anthrachinonmonosulfonsaures Natron bei 180° dunkelrothe in Wasser und Alkalien unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 301°, welche ähnlich wie Alizarin sublimiren und in ihrer Zusammensetzung, $C_{14}H_9O_3N$, dem Amidooxyanthrachinon entsprechen. Der Verf. beschreibt ein Acetylderivat, eine Nitroverbindung und das durch Erhitzen mit Zinkstaub entstehende Produkt. Das dem Isopurpurin entsprechende anthrachinonbisulfonsaure Natron liefert bei gleicher Behandlung mit Ammoniak einen sauren, noch einen Schwefelsäurerest enthaltenden Körper der Formel $C_{14}H_8O_3NSO_3H$, der sich in Ammoniak mit dunkelkirschrother Farbe löst und sich auf Säurezusatz in Form blassvioletter Flocken abscheidet. H. R. v. Perger hat mit E. Dittrich[3]) seit längerer Zeit bereits über denselben Gegenstand gearbeitet und mit J. Fischer (Chemiker der Alizarinfabrik G. Przibram & Co.) auch begonnen, die Einwirkung des Ammoniaks auf Anthracensulfonsäure zu studiren. Durch Erhitzen der Anthrachinonmonosulfonsäure oder des anthrachinonsulfonsauren Ammoniums mit Ammoniak wurden ebenfalls rothe Krystalle (bis 19 Proc. des Rohstoffs) erhalten, die nach oftmaliger Reinigung ein bei 302° C. schmelzendes Produkt gaben, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften jedoch einem Amidoantrachinon entsprechen, das nach folgender Gleichung entstehen würde: $C_{14}H_7O_2SO_3NH_4 + (NH_3)_2 = C_{14}H_7O_2NH_2 + SO_3(NH_4)_2$. Salpetrige Säure erzeugt in der alkoholischen Lösung der Verbindung ein Diazoderivat, das beim Kochen mit Alkohol in Anthrachinon, beim Kochen mit Wasser in α-Monoxyanthrachinon übergeht. Verf. theilt ausserdem mit, dass er sich vergeblich bemüht habe, nach

1) H. v. Pechmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2124.

2) R. Bourcart, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1418; Chem. Industrie 1879 Nr. 10 p. 351; Monit. scientif. 1879 Nr. 455 p. 1203.

3) H. R. v. Perger und Dittrich, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1566; Chem. Industrie 1879 Nr. 10 p. 1566; Chem. Centralbl. 879 p. 661.

R. Böttcher und Th. Petersen[1]) ein Mononitroanthrachinon durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Anthrachinon darzustellen. — C. Liebermann[2]) stellte Versuche an über die Reduktion von Anthrachinonsulfosäuren. Anthrachinonmonosulfosaures Natrium wurde mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor behandelt, wodurch man das anthracenhydrürmonosulfosaure Natron, $C_{14}H_{11}SO_3Na + {}^1/_2 H_2O$, erhielt. Diese Säure konnte durch Schmelzen mit Kali nicht in Monooxyanthracen umgewandelt werden. Um die Hydrürwasserstoffe derselben zu entfernen, wurde sie mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wobei allerdings eine neue Säure entstand, in welche aber gleichzeitig eine Sulfurylgruppe eingeführt war, so dass man eine Anthracendisulfosäure erhielt. —

W. H. Perkin[3]) veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über die Geschichte des Alizarins. Wir theilen aus der Arbeit, die wol einer Uebertragung ins Deutsche werth wäre, folgende Details mit, die sich auf die von Perkin angewendete Methode der Fabrikation des Alizarins beziehen, welche sich von den in den deutschen Fabriken angewendeten unterscheidet[4]). Das vorher mit Petroleum gereinigte Anthracen wird mit Aetzkali gemengt der Destillation unterworfen; es ist dabei rathsam etwas Aetzkalk zuzusetzen, um einen allzu festen Retorten-Rückstand zu vermeiden. In der Regel nahm man auf 100 Theile mit Petroleum gewaschenen Anthracens 30 Theile Potasche und 6 Theile gepulverten Kalk. Das Gemisch wurde zusammen vermahlen, in cylindrische, liegende Retorten eingeführt, deren Hals an dem einen Ende der Decke aufgesetzt war. Da bei der Destillation sich erhebliche Quantitäten Wasserstoff entwickelten, so war man genöthigt, für die Condensation des Destillates je einer Retorte auch ein besonderes ziemlich kleines Condensationsgefäss anzuwenden. Dasselbe war aus Eisen hergestellt und konnte leicht auseinander genommen werden; der Condensator war mit einem leicht abnehmbaren Deckel versehen und entliess durch eine Oeffnung an dem von der Retorte abgewandten Ende das eingetretene Wasserstoffgas. Zur Entleerung der Condensationsgefässe wurden dieselben, um etwa vorhandenes Wasserstoffgas entweichen lassen zu können, von oben zuvor geöffnet. Das Produkt selbst fand sich dann vor zum Theil als feines Sublimat, zum Theil als zusammenhängende krystallinische Masse von sehr blassgelber Farbe. Zur Entfernung des in der Masse eingeschlossenen Zersetzungswassers wurde dieselbe zerkleinert, dann getrocknet. Der schwarze, kohlige Retortenrückstand entzündet sich, wenn zusammengehäuft, von selbst und brennt

1) Jahresbericht 1871 p. 795.

2) C. Liebermann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 189; Chem. Centralbl. 1879 p. 279.

3) W. H. Perkin, Scientif. American 1879 Supplem. Nr. 187 p. 2973; Monit. scientif. 1879 Nr. 453 p. 971; Chem. Industrie 1879 Nr. 10 p. 347.

4) Das Alizarin wurde von Perkin seit 1869 in seiner Fabrik zu Greenford-Green bei Harrow fabricirt.

lange Zeit fort. Die zurückbleibende Potasche wurde kausticirt und wieder verwandt. Zur Umwandlung des so gewonnenen Anthracens in Alizarin verfolgte man anfangs, wie dies zur Zeit auch in Deutschland geschieht, den Weg durchs Anthrachinon, später aber verwendete der Verf., und wie er glaubt, mit grösserem Vortheil, Dichloranthracen. Gegenwärtig wird in den Perkin'schen Fabriken nach beiden Verfahrungsweisen gearbeitet; doch ist die Produktion nach letzterem Arbeitsmodus noch die grössere. Zum Zweck der Chlorirung wurden die verschiedenartigsten Arbeitsweisen versucht und als das Beste befunden, Anthracen, welches, wie zuvor beschrieben, gereinigt worden war, in trockenem Zustande in dünnen Schichten ausgebreitet, der Einwirkung von Chlorgas auszusetzen. Das Chlor entwickelte man, um nicht auf die langwierige Errichtung eines Weldon-Apparates warten zu müssen, aus Chlorkalk und Salzsäure, und zwar diente als Entwickelungsgefäss ein auf dem Kopf stehendes, ausgepichtes Fass, in welches man, nachdem zuvor die Salzsäure eingeführt worden war, durch eine im oberen Boden angebrachte Trichterröhre den Chlorkalkbrei allmälig einfliessen liess. Das entwickelte Chlor trat dann durch ein bleiernes, ebenfalls in der Decke angebrachtes Abzugsrohr in flache, aus 20pfündigem Blei hergestellte, parallelopipedische Kästen von 10 Fuss Länge, $4^1/_2$ Fuss Breite und $1^1/_2$ Fuss Tiefe über. Je zwei dieser Kästen waren so mit einander verbunden, dass der Chlorstrom, nachdem er den ersten in der Richtung von vorn nach hinten durchzogen und auf das in dünner Schicht auf dem Boden des Gefässes ausgebreitete Anthracen einwirkte, in den zweiten Kasten übertrat, um dort eine frische Anthracenbeschickung in entgegengesetzter Richtung zu überströmen. Die bei der Einwirkung des Chlors auf das Anthracen frei werdende Wärme genügte allgemein zur Beendigung des Processes, wogegen, wenn in Folge zu schwacher Chlorentwickelung die Masse erkaltete, Krystallisation hier eintrat, wodurch eine vollkommene Chlorirung unmöglich wurde. Um dies zu vermeiden, hatte man die Chlorkammer über einer Dampfkammer angebracht, so dass dieselbe vom Boden aus erwärmt werden konnte. Die Kammern waren in der Decke mit Mannlöchern versehen, welche mit von Blei überzogenen Holzdecken, die einen hydraulischen Verschluss gestatteten, verschlossen werden konnten. Bei der Chlorirung des Anthracens bildet sich zunächst das Additionsprodukt $C_{14}H_{10}Cl_2$, doch zersetzt sich dasselbe sehr rasch unter Bildung von Monochloranthracen und Chlorwasserstoff ($C_{14}H_{10}Cl_2 = C_{14}H_9Cl + HCl$). Letzteres führt nun unter der Einwirkung weiterer Chlormengen wieder zu einem Additionsprodukt, dem Dichlorid des Monochloranthracens ($C_{14}H_9Cl.Cl_2$), welches sich dann endlich nochmals unter Chlorwasserstoffabspaltung zersetzt zu Dichloranthracen ($C_{14}H_9Cl.Cl_2 = C_{14}H_8Cl_2 + HCl$). Ist dieser Process in der ersten Kammer beendet, so wird dieselbe entleert, mit neuem Anthracen beschickt und der Chlorstrom tritt nun zuerst in die zweite Kammer ein, während die erste jetzt als zweite funktionirt. Die Füllung dieser Kammer erheischte etwa 400 Pfd. des über Kali destil-

lirten, 40 — 50procentigen Anthracens. Beim Beginn der Einwirkung des Chlorgases wird das Anthracen dunkel und schmilzt, es entwickelt sich eine grosse Menge von Chlorwasserstoff. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit Krystalle ab, die sich bald so vermehren, dass die Masse halbfest wird. Wenn der Process nach etwa 5—6 Stunden beendet ist, werden die Mannlöcher geöffnet, mit einer lose schliessenden Holzplatte überdeckt, die Kammern durch Oeffnungen in der schmalen Seite mit dem Schornstein in Verbindung gesetzt, und dadurch das überschüssig vorhandene Chlorgas entfernt. Das gebildete Chloranthracen wird dann mit einem hölzernen Spaten ausgezogen und in ein zur Behandlung mit verdünnter Natronlauge geeignetes Gefäss übergeführt. Man entfernt hier, nachdem sämmtliche anhängende Salzsäure neutralisirt worden, die Lauge, und unterwirft dann das Produkt zwischen leinenen Tüchern einer starken hydraulischen Pressung, wobei dunkles, dickes Oel abfliesst. Es ist wesentlich gechlortes Phenanthren mit etwas Dichloranthracen mit Anthracen in Lösung. Die bei der Pressung erhaltenen harten, hellen, krystallinischen Kuchen werden zum Zweck der weiteren Reinigung zerkleinert, mit leichtem Steinkohlentheeröl behandelt und nochmals gepresst. Nach Wiederholung dieser Operation entfernt man schliesslich das noch anhängende Oel im Dampfstrom. Das Produkt enthält dann, nachdem es in geeigneten Kammern getrocknet worden ist, etwa 84 Proc. Dichloranthracen. Das zuerst abgepresste ölige Chlorphenanthren unterwirft man, nachdem es mit gemahlenem Kalk untermischt worden, der Destillation in eisernen Retorten und erhält dadurch ein etwa 25 Proc. Anthracen haltiges festes Destillat, aus dem das Anthracen selbst mit Petroleumnaphta leicht zu gewinnen ist. Zur Umwandlung des Dichloranthracens in Anthrachinonsulfonsäure trägt man das Produkt in gusseiserne Töpfe ein, die mit geeigneten Verschlussdeckeln und thönernen Abzugsröhren versehen sind. Die Töpfe sind reihenweis über besonderen Feuerungen eingemauert und führen die von den Deckeln ausgehenden Abzugsröhren nach einer gemeinschaftlichen, hinter den Oefen liegenden Vorlage. In je einen Topf werden etwa 350 Pfd. englische Schwefelsäure eingefüllt, und wenn diese auf 140—160° erwärmt ist, führt man allmälig in kleinen Quantitäten das Dichloranthracen ein, und zwar im Ganzen etwa 70 Pfd., wobei, insbesondere wenn dasselbe sehr unrein war, unter starkem Aufbrausen schweflige Säure und Chlorwasserstoff nach der Vorlage entweichen. Wenn alles Dichloranthracen eingetragen ist, steigert man die Temperatur auf 260° und erhält dieselbe so lange, bis eine mit dem Glasstab genommene Probe in Wasser eingetragen fast klar und ohne Fluorescenz sich löst. Man entfernt nun das Feuer und lässt bis zum nächsten Morgen abkühlen. Das braune Produkt von Melassenconsistenz kommt dann nach besondern Gefässen zur Neutralisation mit Kalk. Es entsteht bei obigem Process zunächst Dichloranthracendisulfonsäure, auf welche dann die überschüssige Schwefelsäure oxydirend einwirkt unter Bildung von Anthrachinondisulfonsäure, doch

bildet sich auch hierbei, allerdings in geringen Mengen, Anthrachinon, welches dann zum Theil in Monosulfonsäure übergeht, zum Theil nach den den Verschlussdeckeln aufsitzenden Thonröhren hinsublimirt. Wendet man an Stelle der englischen rauchende Schwefelsäure an, so entsteht keines dieser Nebenprodukte. Zur Neutralisation der gebildeten Disulfonsäure verdünnt man die syrupdicke Masse in grossen eisernen Trögen mit Wasser, bringt sie durch einströmenden Dampf zum Kochen und setzt unter beständigem Umrühren Kalkbrei zu, und zwar bis zur Neutralisation. Ist dies geschehen, so lässt man die Masse zur Trennung von der grossen Menge des ausgeschiedenen Gypses in eine Reihe unter dem Lösungstrog stehender Filter einfliessen. Diese Filter stellen flache, viereckige Holzkästen dar, deren Boden gitterartig von Ziegelsteinen überdeckt ist, und über diesem folgt wieder eine Lage dicht nebeneinander liegender Ziegelsteine, die wieder von einer drei Zoll hohen Schicht kleiner Kieselsteine überdeckt sind, über diesem wieder befindet sich eine dreizöllige Schicht ausgewaschenen Sandes, dem man schliesslich ein mit Holzrahmen versehenes grobes baumwollenes Tuch auflegt. Die von der untern Ziegelsteinschicht gebildeten Hohlräume dieses Filters communiciren dann durch Röhren im Filterboden mit zwei auf der Seite und unter ihnen liegenden grossen Eisenblechcylindern. Es stehen dieselben andrerseits auch mit einer Luftpumpe in Verbindung, so dass mit Hülfe der Pumpe die Filtration des Kalksalzes beliebig beschleunigt werden kann. Man arbeitet nun so, dass wenn der eine Cylinder die concentrirten Laugen, der andere die Waschwässer aufnimmt. Zum vollständigen Auswaschen des Kalkes auf dem Filter ist jedoch eine Entfernung von dem Filter und einmaliges Aufkochen und dann eine zweite Filtration erforderlich. Die so erhaltene concentrirte Lösung des disulfonsauren Kalkes wird dann in einer eisernen Pfanne entweder über direktem Feuer, oder mit Dampf so weit concentrirt, bis die Lösung 15 Proc. Kalksalz enthält. Man fügt nun krystallisirte Soda hinzu, bis zu vollständiger Fällung des Kalkes, der sich rasch als Carbonat absetzt; die klare Lösung des gebildeten sulfonsauren Natrons wird dann mit einem Heber abgezogen und durch weiteres Eindampfen auf einen Gehalt von 30 Proc. Natronsalz concentrirt. Dieselbe enthält als Hauptprodukt antrachinon-βdisulfonsaures Natron und in geringern Mengen antrachinon-αdisulfonsaures Natron, welches bei längerem Stehen mit geringen Mengen des β-Derivates auskrystallisirt; aber etwas antrachinon-monosulfonsaures Natron ist darin enthalten, doch scheidet sich dieses, obwol es in reinem Zustande von den genannten Körpern der schwerer lösliche ist, hier nicht ab. Zur Umwandlung dieser Salze in Alizarin resp. Anthrapurpurin, welches aus dem β-Derivat entsteht, werden dieselben mit einer 25procentigen wässerigen Natronlösung in mehrere gesonderte Abtheilungen des Howard'schen Sicherheitskessels, der aus 10zölligen, gezogenen eisernen Röhren zusammengesetzt ist, eingefüllt. Das obere, horizontale Verbindungsrohr des verticalen Röhrensystems trägt eine 4 Zoll weite Oeffnung, die durch einen mit

Schrauben versehenen, und mit vulkanisirtem Kautschuk abgedichteten Deckel zu verschliessen ist. Das andere Ende dieser Röhre trägt ein Sicherheitsventil, Manometer und einen Dampfhahn. Zur Erhitzung dieses Apparates dienen Heizkanäle, deren Temperatur durch ein Thermometer sorgfältig zu controliren sind, und in die ausserdem von der Seite her kalte Luft eingeführt werden kann. Die Temperatur wird zu Beendigung des Processes während 24 Stunden auf 180° gehalten, und wenn die gezogenen Muster die richtige Beschaffenheit zeigen, der Apparat durch ein vom Boden her ausgehendes Rohr durch den eigenen Dampfdruck nach höher gelegenen Gefässen hin entleert, in denen nach bekannter Weise die Zersetzung des gebildeten Alizarin-Natriums durch Säure bewirkt wird. Der Verf. erwähnt dann noch des Zusatzes von Kaliumchlorat zur Schmelze zum Zweck der Vermeidung einer Anthrachinonregeneration und bespricht dann noch eine Anzahl in Deutschland bekannter Details für die Fertigstellung des Alizarins. Die nun folgenden Mittheilungen über den Weg zum Alizarin durchs Anthrachinon können, als in Fachkreisen genügend bekannt, übergangen werden. Der Verf. hebt als bemerkenswerth unter Anderm noch hervor, dass das Alizarin, wie es aus den vom Anthrachinon aus gewonnenen Disulfonsäuren dargestellt werden kann, nicht so reine Farbtöne liefert, als das von den aus Dichloranthracen stammenden Disulfonsäuren; daher das letztere von den Druckern und Türkisch-Roth-Färbern vorgezogen werde, ungeachtet es in einem Zustande geringerer Concentration und zu höhern Preisen als das Anthrachinonanthracen in den Handel gebracht wird. Auf gleiches Gewicht berechnet, wird für das nach dem Chlorverfahren gewonnene Alizarin ein um 20 Proc. höherer Preis erzielt. Ausserdem aber soll auch das Chlorverfahren zu einem gleichförmigeren Produkt führen, als das von dem Anthrachinon ausgehende. Das in den Perkin'schen Fabriken hergestellte Alizarin wird fast allein von Türkisch-Roth-Färbern zu Glasgow und Manchester verbraucht. Es enthält dasselbe sehr viel Anthrapurpurin und giebt demnach höheres Scharlachroth als Krapp oder Garancin. Eine Zeit lang wurde es gemeinschaftlich mit Garancin verwandt, wogegen man gegenwärtig an Stelle des Garancins das blaugetönte Alizarin zumischt. Es finden sich zur Zeit eine Reihe dieser Mischungen sowie auch reines Alizarin und Anthrapurpurin im Handel. Das Färbe- sowol wie das Druckverfahren sind gegenüber dem mit Krapp vereinfacht. Von grossem Vortheil bei der Verwendung des künstlichen Alizarins soll die gleichzeitige Anwendung des sogenannten „Oleïns“ sein. Es wird dasselbe durch Behandlung von Ricinus- oder auch andern Oelen mit Schwefelsäure erzielt [1]; namentlich sollen dadurch die rothen und Scharlachtöne sehr an Glanz gewinnen. Von erheblichem Einfluss soll der Gebrauch des künstlichen Alizarins auf die Reinhaltung der Fabrikabwässer sein, denn nicht weniger als 10,000 Tonnen zerkleinerter Holzsubstanz sind durch die

1) Vergl. A. Müller-Jacob's Patent, Jahresbericht 1878 p. 1127.

Krappfärberei den englischen Flüssen jährlich zugeführt worden, die jetzt wegfallen. Rücksichtlich des für diese Fabrikation erforderlichen Rohmaterials, des Anthracens, wird hervorgehoben, dass dasselbe zur Zeit in einem allen Anforderungen genügenden Maasse zu beschaffen ist, doch ist Qualität und Quantität des aus den verschiedenen Theeren zu gewinnenden Anthracens in hohem Grade von der verwandten Kohle sowol, wie auch von deren Vergasungsmodus abhängig. So liefert Newcastle-Kohle einen für Anthracenbildung sehr geeigneten Theer, wogegen der Theer der Cannel-Kohle hauptsächlich Paraffin und nur sehr wenig Anthracen enthält. Destillirt man zur Anthracengewinnung Theer bis auf weiches Pech, so ist das resultirende Anthracen leicht zu reinigen, wogegen bei der Destillation auf hartes Pech oder auf Koks, die Reinigung des gewonnenen Anthracens eine bei Weitem schwierigere ist. Aus derartigem Rohprodukt ist lediglich durch Waschen mit Oel und Sublimation kaum ein brauchbares Produkt zu gewinnen. Der Verf. hält es nicht für unmöglich, in der Nähe der Kohlengruben die Destillation geeigneter Kohle unter den für Benzol und Anthracenbildung passendsten Bedingungen noch mit Vortheil auszuführen. Es wird dann Koks und Gas als Brennmaterial dienen müssen, und der Ersatz für die niedere Verwerthungsweise dieser Produkte in der Erzielung stets gleich guter Benzole und Anthracene zu suchen sein. Erhebliche Preisschwankungen hat das Anthracen seither erlebt; 1870—1871 bezahlte Perkin 9 d bis 1 s 6 d für 1 Pfd. Anthracen im Centner und 1872 4 s 6 d bis 5 s, sogar bis 5 s 6 d. Bezüglich des Werthes von leichtem Theeröl und Petroleum zum Zweck der Anthracenreinigung sind die Meinungen der Fabrikanten verschieden, und Perkin räumt dem Petroleum den Vorzug ein, weil es weniger Anthracen löse, und doch für die Verunreinigung des Anthracens genügende Lösungskraft besitze. Steinkohlennaphta löst nicht selten 7—8 Proc. ihres Gewichtes an Anthracen auf, welches dann nur schwierig wieder zu gewinnen ist. Das Carbazol wird jedoch weder von Naphta, noch auch von Petroleum dem Rohanthracen entzogen. Folgende Tabelle giebt die Löslichkeit des Anthracens und verwandter Körper in Petroleum und Benzol:

	Petroleum. Siedepunkt 70—100° C.	Benzol. Siedepunkt 80—100° C.
Anthracen	0,115 Proc.	0,976 Proc.
Phenanthren	3,206 „	21,94 „
Carbazol	0,016 „	0,51 „
Dichloranthracen	0,137 „	0,52 „
Anthrachinon	0,013 „	0,166 „

Eine besonders lästige Verunreinigung des Anthracens ist das Paraffin, denn es ist im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Paraffin von ziemlich hohem Schmelzpunkt und in Petroleum sowol, wie in Naphta nur sehr schwer löslich. Schon eine kleine Quantität desselben im Anthracen genügt, die im Fabrikationsbetrieb folgenden Filtrationen empfindlich zu stören, und ausserdem entzieht es sich den meisten chemischen Processen, denen das Anthracen und das Anthrachinon unterworfen

werden, ziemlich vollständig. Eine schon ziemlich weitgehende Reinigung des Rohanthracens erzielt man durch ein recht heisses Abpressen desselben. Bezüglich der Destillation des Anthracens über Kali bemerkt noch der Verf., dass nach seinen Versuchen sich dieser Process im Wesentlichen ohne Verlust vollziehe, zum Wenigsten mit nicht grösserem als ihn die Destillation an sich verursacht, dagegen ist die Einwirkung des Kali auf die Verunreinigung des Anthracens eine sehr erhebliche, denn nicht selten werden 40—50 Proc. derselben hierdurch entfernt. Einmal werden alle phenolartigen Substanzen zurückgehalten, und dann auch geht es mit dem Carbazol, das nicht selten in grossen Mengen im Rohanthracen enthalten ist (10—12 Proc.), eine nicht flüchtige Verbindung ein, so dass das Destillat hauptsächlich nur aus Anthracen und Phenanthren besteht. Diese alkalische Destillation des Anthracens ist, wie schon bemerkt worden, für den Weg durch das Dichloranthracen unumgänglich: namentlich erhält man durch diesen Process alle, auch die schlechten Pitchanthracene, von gleich guter Beschaffenheit. Eigenthümlich hierbei ist, dass ein vor der Destillation mit Naphta oder Petroleum gewaschenes Anthracen nach derselben, nochmals gewaschen, wieder eine ganz erhebliche Quantität von Verunreinigungen, wahrscheinlich aus Phenanthren bestehend, an diese Waschmittel abgiebt. Der Verf. empfiehlt übrigens dieses Verfahren als das einfachste zur Darstellung vollkommen reinen Anthracens und erörtert die Vorzüge, welche die Anwendung des derartigen reinen Rohmaterials für die Alizarin-Industrie haben müsste, namentlich aber bei Befolgung des Chlorverfahrens. Zur Isolirung des Carbazoles, welches zur Zeit freilich noch nicht technisch verwerthet wird, ist zweckmässig, das heiss abgepresste Rohanthracen der Destillation mit Kali zu unterwerfen und dabei nur so stark und so lange zu erhitzen, bis eben alles Anthracen überdestillirt ist. Aus dem Rückstand, der eine Verbindung von Carbazol mit Kalium darstellt, ist letzteres durch Auswaschen mit Wasser zu entfernen, und dieser Rückstand dann der Destillation zu unterwerfen. Man erhält dadurch etwa 10—12 Proc. von dem angewandten Anthracen an Carbazol, welches dem Anthracen täuschend ähnlich ist. Auch durch Kochen des Rohanthracens mit geschmolzenem Kali in einem eisernen Cylinder bis zur Entfernung sämmtlichen Wassers lässt sich das Carbazol dem Anthracen entziehen; nach dem Erkalten dieser Masse liegt letzteres obenauf, und unten befindet sich die Carbazol-Kalium-Verbindung: es scheint dieser die Formel $C_{12}H_8KN$ zuzukommen. Wird das Carbazol mit Quecksilberchlorid oder verschiedenen andern oxydirenden Agentien erhitzt, so bildet sich ein blauer, bis jetzt übrigens nicht technisch verwerthbarer Farbstoff[1]). Charakteristisch für die rohen Anthracene ist

---

1) W. Suida (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1403) erhielt beim Zusammenschmelzen von überschüssiger Oxalsäure mit Carbazol, Ausziehen mit heissem Wasser und Benzol, Aufnehmen des Rückstandes in Alkohol, Filtriren und Abdestilliren ebenfalls einen intensiv blauvioletten, mikrokrystallinischen, beim Reiben Kupferglanz annehmenden Farbstoff, dem

auch ihr Gehalt an Acridin, $C_{12}H_9N$, das von Caro und Graebe beobachtet und untersucht ist. Es ist eine die Schleimhäute der Athmungsorgane und die Haut selbst stark reizende Substanz, die namentlich bei heissem Wetter den Arbeitern beim Rohanthracen sehr lästig wird. — Von den über Krapp- und Alizarin-Consumtion gegebenen Notizen mögen folgende hier Aufnahme finden. Es wurden in England im Durchschnitt jährlich an Krapp und Garancin importirt:

Jahr	Krapp Ctr.	Garanzin Ctr.	französ. Krapp	türkisch Roth	Garanzin
1859 } 1868 }	305,840	45,550	45 s	50 s	150 s
1875	100,280	25,860	„	„	„
1876	59,137	15,396	„	„	„
1877	38,711	8,875	„	„	„
1878	32,990	2,790	18 s	17 s	60 s

Die vor 1868 in sämmtlichen Krapp producirenden Ländern erzeugte Krappmenge wird auf circa 70,000 T. p. a. geschätzt, während die Produktion an künstlichem Alizarin für das Jahr 1878 sich mindestens auf 9500 T. bemisst, die aber einem Quantum von 950,000 T. Krapp äquivalent sind. Es werden diese von 9 Fabriken auf dem Continent und einer Firma in England Burt und Bolton und Haywood, die in zwei grossen Fabriken in Greenford Green und Silvertown arbeiten, hergestellt. Perkin giebt an, dass von ihm bereits 1869, und zwar am 4. Oktober, Alizarin in den Handel gebracht worden sei. Seine Produktion belief sich in diesem Jahr auf eine Tonne und 1870 stieg sie auf 40 Tonnen, 71 auf 220 T., 72 auf 300 T., 73 auf 435 T. Bis zu Ende des Jahres 1870 behauptet Perkin, der einzige Fabrikant für künstliches Alizarin gewesen zu sein. Gegenüber der Graebe-Liebermann'schen Produktionstabelle für künstliches Alizarin giebt Perkin folgende für seine eigene Produktion.

	Graebe-Liebermann Tonnen	Produktion von Perkin & Son Tonnen
1869 . .	— —	1
1870 . .	— —	40
1871 . .	125—150	220
1872 . .	400—500	300
1873 . .	900—1000	435

Perkin berechnet bei einem mittleren Verkaufspreis von L 150 pro 1 Tonne Alizarin den jährlichen Werth des fabricirten Produktes auf L 1,425,000. — Die von C. Graebe und C. Liebermann für

als einfachste Formel der Analyse nach C_3H_9NO zukommt; seine Entstehung kann man sich als nachfolgende Vergleichung verlaufend denken: $C_{12}H_9N + C_2H_2O_4 = C_{13}H_9NO + CO_2 + H_2O$.

den A. W. Hofmann'schen Wiener Ausstellungsbericht im Jahre 1874 geschriebene (aber officiös immer noch nicht veröffentlichte) Abhandlung über das künstliche Alizarin ist von Prudhomme[1]) für den *Moniteur scientifique* (und ergänzt bis zum Jahre 1877) bearbeitet worden. — A.[2]) publicirt eine mit grosser Sachkenntniss verfasste Entwickelungsgeschichte der Alizarinfabrikation bis auf die Gegenwart reichend[3]). —

E. Schunck und H. Roemer[4]) legen die Ergebnisse ihrer Arbeit über α- und β-Nitroalizarin und β-Amidoalizarin vor. Zur Darstellung des Nitroalizarins fügen sie zu 1 Th. fein gepulverten reinen trockenen Alizarins, das in 10 Th. Eisessig suspendirt ist, nach und nach 0,7 Th. Salpetersäure von 42° B. hinzu, wobei unter gelinder Erwärmung ein dicker aus nadelförmigen Krystallen bestehender gelber Brei entsteht. Man löst das filtrirte Produkt in warmer verdünnter Kalilauge, beim Erkalten oder schneller auf weiteren Zusatz von Kalilauge erhält man die dunkel purpurfarbene Kaliverbindung, während vorhandenes Alizarin in Lösung bleibt; man wäscht mit verdünnter Kalilauge aus, zersetzt mit Salzsäure und krystallisirt aus Eisessig um. Man kann auch die Salpetersäure so lange einwirken lassen, bis in einer herausgenommenen Probe das Spectrum die Abwesenheit des Alizarins zeigt. Es kann dies ohne Verminderung der sehr guten Ausbeute geschehen. Das Nitroalizarin schmilzt unter Gasentwickelung bei 244°, sublimirt in gelben Blättchen, krystallisirt aus Eisessig, Alkohol und Chloroform in gelben Blättchen, aus Benzol immer, aus Eisessig und Alkohol zuweilen in Nadeln. Die gelbe Lösung zeigt keine Absorptionsbänder, nur eine Verdunkelung des Spectrums. Die purpurrothe wässrige Lösung des Kali- und Natronsalzes zeigt 2 Bänder, bedeutend weiter entfernt vom Roth und nicht so scharf, als die des Alizarins. In stärkerer Kali- und Natronlauge sind diese Salze nur beim Kochen löslich. In verdünntem kohlensaurem Natron und Ammoniak ist das Nitroalizarin mit etwas rötherer Farbe löslich, als in Kalilauge, in stärkerer Sodalösung und starkem Ammoniak schwer löslich. Die Lösungen zeigen dieselben Bänder. Sehr verdünnte Lösungen in concentrirter Schwefelsäure zeigen verwaschene Streifen an der Grenze des Grün und Blau. Baryt- und Kalklack sind unlöslich, braunroth, ersterer etwas dunkler.

1) Monit. scientif. 1879 Nr. 448 p. 394, 416.

2) Chemiker-Zeit. 1879 Nr. 25 p. 329; 26 p. 345; 27 p. 361; 28 p. 377; 29 p. 394.

3) *Berichtigung.* Bei der Aufzählung der in Deutschland gegenwärtig noch arbeitenden Alizarinfabriken im Jahresbericht 1878 p. 1095 ist durch ein Versehen der Redaktion die rühmlichst bekannte Fabrik von Arzberger, Schöpff und Comp. in Eisenach nicht mit genannt worden. Die Fabrik wurde bereits in Wien 1873 durch die Fortschrittsmedaille ausgezeichnet.

4) E. Schunck und H. Roemer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 583, 1008; Chem. Centralbl. 1879 p. 393; Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 345; Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXII Nr. 12 p. 662; Monit. scientif. 1879 Nr. 456 p. 1272.

Das Nitroalizarin ist ein kräftiger Farbstoff, der Thonerdebeizen orange, Eisenbeizen matt röthlichviolet färbt. Dieses bei 244° schmelzende Nitroalizarin stellt den Hauptbestandtheil des im Handel unter dem Namen Alizarinorange [1]) vorkommenden Produkts dar, aus dem man es durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhalten kann. In den Mutterlaugen findet sich eine kleine Menge einer in Kalilauge mit gelber Farbe löslichen, in goldbraunen glänzenden Nadeln krystallisirenden und über 295° schmelzenden Substanz, die in gelben Blättchen sublimirt, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. Die Verff. überzeugten sich, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure dasselbe bei 244° schmelzende Nitroalizarin wie mit Salpetersäure erhalten wird; dagegen ist das von Perkin vom Acetylalizarin aus erhaltene verschieden von dem oben beschriebenen; die Verff. bezeichnen dasselbe, weil am längsten bekannt, als α-, das oben beschriebene mit β-Nitroalizarin. Letzteres tritt nicht neben α-Nitroalizarin beim Perkin'schen Verfahren auf, dagegen je nach der angewendeten Temperatur mehr oder weniger eines hoch orangerothen Produktes noch unbekannter Zusammensetzung, sowie eine geringe Menge eines dem α-Nitroalizarin sehr ähnlichen aber erst bei 282° unter starker Gasentwicklung schmelzenden Körpers. Das α-Nitroalizarin schmilzt bei 194—196°, ist in Kalilauge leichter löslich, als die β-Verbindung; nach längerem Stehen scheidet sich jedoch daraus das Kalisalz in langen, dunkelblauvioletten Nadeln ab. Die zwei Absorptionsbänder, welche die alkalische Lösung zeigt, sind nur sehr wenig mehr vom Roth entfernt, als die des Alizarins. Die Lösungen in Soda und Ammoniak haben eine mehr rothviolette Farbe, als die in Kalilauge. In Eisessig und Alkohol ist die Verbindung schwerer löslich, als die isomere. In concentrirter Schwefelsäure mit tief goldgelber Farbe löslich: Absorption im blauen Theil des Spectrums. Der blauviolette Barytlack und der rothviolette Kalklack sind unlöslich. Das α-Nitroalizarin sublimirt unter starker Verkohlung. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das in concentrirter Schwefelsäure gelöste Alizarin erhielten die Verff. bis jetzt ein Nitroprodukt, das ein von dem α- und β-Nitroalizarin abweichendes Verhalten zeigt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des β-Nitroalizarins in verdünntem Ammoniak erhält man nach einiger Zeit einen rothen Niederschlag von β-Amidoalizarin, das aus kochendem Eisessig umkrystallisirt, metallisch glänzende, tiefrothe, prismatische Krystalle liefert, die über 300° schmelzen. Das β-Amidoalizarin zeigt folgende von denen des α-Amidoalizarin Perkin's abweichende Reaktionen. Es sublimirt unter Zurücklassung von viel glänzender Kohle, ist löslich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe, schwer löslich in Alkohol mit rothgelber Farbe; schwer löslich in Salzsäure mit gelber Farbe; Wasser lässt aus dieser Lösung ein gelbes Salz fallen, das sich beim Waschen mit Wasser zersetzt. Die blaue Lösung in Kalilauge zeigt keine Absorptionsbänder, geht an der Luft

1) Jahresbericht 1878 p. 1111, 1117.

zunächst in Violet über, zeigt dann 2 Bänder und wird schliesslich farblos. Soda und Ammoniak lösen das β-Amidoalizarin mit braunrother Farbe. Thonerdebeizen werden dadurch mattroth, Eisenbeizen mattgrau gefärbt. In einer weiteren Notiz ergänzen die Verff. ihre geschichtlichen Mittheilungen über das Nitroalizarin durch die Angabe, dass H. Caro (nicht A. Rosenstiehl) es war, welcher zuerst (in einer Patentschrift) Nitroalizarin nach einem brauchbaren Verfahren darstellen lehrte, indem er statt reiner Salpetersäure, was schon früher versucht worden war, eine durch Eisessig, Nitrobenzol etc. verdünnte, anwendete. — G. Auerbach[1]) bringt über das Alizarinblau[2]) folgende Notizen. Bekanntlich wird dieser Farbstoff als Ersatz für Indig in den Handel gebracht. Verf. giebt folgende Vorschrift zur Darstellung: 1 Thl. trocknes Mononitroalizarin, 5 Theile concentrirte Schwefelsäure und $1^1/_2$ Theil Glycerin werden gemischt und langsam erwärmt. Bei 107° tritt Reaktion ein, welche bei 200° heftig wird. Die Masse schäumt stark unter Entwickelung von schwefliger Säure und Akroleïn. Man giesst in Wasser, kocht auf, filtrirt und kocht den Rückstand noch 2 oder 3 Mal mit verdünnter Schwefelsäure aus. Beim Abkühlen der gemischten Filtrate scheiden sich blaue Krystalle ab. Diese werden wieder in Wasser gelöst und die Lösung mit Borax versetzt, wodurch ein brauner Niederschlag entsteht, der eine Verbindung des blauen Farbstoffes mit Borsäure ist. Man wäscht diesen aus, zersetzt ihn mit Säure und erhält das reine Blau als eine violette seideglänzende Paste. Wird absolute Reinheit verlangt, so krystallisirt man successive aus hoch siedender Naphta, Amylalkohol und Eisessig um: braune schimmernde Nadeln, Schmelzp. 268 — 270°, Formel $C_{17}H_{11}NO_4$. Salze und Bromderivate wurden dargestellt, die Einwirkung von Chlor, Zinkstaub, Essigsäure-Anhydrid etc. studirt. Der Verf. discutirt die Constitution der Substanz und spricht die Ansicht aus, dass sie den Aldehydinen (Ladenburg), die durch Einwirkung aromatischer Orthodiamide auf Aldehyde entstehen, nahe stehen möge. — Przibram & Co.[3]) (in Wien) liessen sich das Verfahren v. Perger's zur Herstellung rother, violetter und blauer Farbstoffe aus dem Mono- und Biamido-, bezw. Mono- und Binitroanthrachinon patentiren (D. R. P. Nr. 6926). Die genannten Körper werden mit Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt erwärmt. Dadurch bilden sich die Farbstoffe und bei längerer Einwirkung deren Sulfosäuren. Die Darstellung des Amidoanthrachinons geschieht durch Reduktion der Nitroverbindung mittelst Ammoniak und Zinkstaub, oder durch Erhitzen derselben mit höchst concentrirter Ammoniakflüssigkeit bei einem Druck

---

1) G. Auerbach, Chemic. News 1879 XL Nr. 1038 p. 191; Chem. Zeit. 1879 Nr. 37 p. 525; 46 p. 682; Chem. Centralbl. 1879 p. 792; Chem. Industrie 1879 Nr. 12 p. 428.

2) Jahresbericht 1878 p. 1113 und 1116.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1736; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 242; Dingl. Journ. 235 p. 154.

von 3 bis 4 Atmosphären. — C. Graebe[1]) äussert sich über die Constitution des Alizarinblaues. Die früher[2]) gegebene Formel $C_{17}H_9NO_4$ hat sich bestätigt. — In der Sitzung der *Société industrielle de Mulhouse* vom 12. Februar 1879 berichtete Prud'homme[3]) über einen von der Firma A. Bayer unter dem Namen Anthracen-Violet in den Handel gebrachten neuen Farbstoff. Es erinnert derselbe durch seine Reaktionen, seine äusserst lebhaften Farbentöne, seine hohe Widerstandsfähigkeit gegen das Licht und selbst durch sein Spectrum im hohen Grade an das Gallëin. Der neue Körper leitet sich übrigens nach den Untersuchungen Prud'homme's nicht vom Anthracen ab, und obwol seine Ueberführung in Coerulëin nicht gelang, so lässt doch das ganze Verhalten desselben schliessen, dass in ihm ein Substitutionsderivat des Gallëins[4]) vorliegt. — Eine Bemerkung der *Deutschen Industriezeitung*[5]), dass zukünftig das Alizarin nur noch im trocknen Zustande in den Handel kommen wird, um bei seiner Verwendung in Schwefelsäure gelöst zu werden, stösst bei den Praktikern auf gerechte Zweifel. — A. Rosenstiehl[6]) publicirte unter dem Titel: „*Recherches sur les matières colorantes de la garance*" eine Arbeit über die Krappfarbstoffe und deren Geschichte. — A. Rosenstiehl[7]) bestimmte die Absorptionsspectren des Alizarins und einiger davon abgeleiteten Farbstoffe. Der von dem Verf. benutzte Absorptionstrog hatte keine parallelen Wände; dieselben standen vielmehr oben 8 Millim. ab und stiessen unten völlig zusammen, so dass man gleichzeitig eine Schicht von immer zunehmender Dicke beobachtete. Das Spectralbild (durchs Fernrohr umgekehrt) zeigte oben das Sonnenspectrum in voller Reinheit von A—H. Weiter nach unten (immer dicker werdenden Flüssigkeitsschichten entsprechend) traten drei dunkle Streifen auf, welche immer breiter wurden und zu unterst zu einem zusammenflossen, welcher von C bis F ging. Roth und Violet behielten ihre Helligkeit unverändert bei. Wendet man Lösungen von Nitroalizarin, Purpurin und Pseudopurpurin an, so lässt sich die Wirkung beobachten, welche durch eine Substitution der Gruppen NO_2, HO und CO_2H für H im Alizarin hervorgebracht wird. Man sieht zuerst das violette Ende des Spectrums verschwinden, dessen Glanz sich im Verhältniss der Dicke der Schicht vermindert. Roth dagegen behält nicht nur seine Helligkeit,

---

1) C. Graebe, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1416; Chem. Industrie 1879 Nr. 10 p. 345; Monit. scientif. 1879 Nr. 455 p. 1201.

2) Jahresbericht 1878 p. 1116.

3) Prud'homme, Monit. scientif. 1879 Nr. 449 p. 541; 456 p. 1254; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 198; Dingl. Journ. 233 p. 264, 340; Chem. Zeit. 1879 Nr. 24 p. 321.

4) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 783, 792.

5) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 179.

6) A. Rosenstiehl, Bullet. de la soc. ind. de Mulhouse 1879 p. 409; Chem. Industrie 1879 Nr. 10 p. 342.

7) A. Rosenstiehl, Compt. rend. LXXXVIII p. 1194; Chem. Centralbl. 1879 p. 482.

sondern wird auch breiter. Von den drei Absorptionsmaximis, welche das Alizarinspectrum bei C, D und E zeigt, verschwindet das erstere durch Substitution von NO_2 oder HO; andererseits wird der zwischen D und E gelegene Lichtstreifen breiter und heller. Das disubstituirte Pseudopurpurin, welches auch noch die Gruppe CO_2H enthält, zeigt in seinem Spectrum nur eine breite, dunkle Bande, welche sich symmetrisch auf beiden Seiten der Linie E ausdehnt und das ganze Grün zum Verschwinden bringt. Obgleich sein Molekül das zusammengesetzteste ist, hat es doch das einfachste Spectrum, und die Wirkung der Substitution besteht somit darin, dass die Details des Spectrums mehr und mehr verwischt werden. — C. Graebe[1]) bringt einige Notizen über Alizarinsulfosäure. Als ein Nebenprodukt bei der Alizarinfabrikation hatte Verf. schon seit mehreren Jahren ein Natronsalz (von Glaser) erhalten, welches als alizarinsulfosaures Natron, $C_{14}H_7O_4(SO_3Na) + H_2O$, erkannt wurde. Das Verhalten desselben hat Bourcart genau untersucht. Drei Reihen Salze 1) $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3M$; 2) $C_{14}H_{15}O_2(OH)(OM)SO_3M$ und 3) $C_{14}H_5O_2(OM)(OM)(SO_3M)$ wurden dargestellt. Die der ersten Reihe liefern, wie die freie Säure, beim Erhitzen, letztere auch beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure Alizarin. Die Entstehung der Alizarinsulfosäuren (bei der Kalischmelze) erklärt sich vielleicht durch die Existenz einer Anthrachinondisulfosäure, $C_6H_4 = (CO)_2 = C_6H_2(SO_3H)_2$, welche zuerst ein SO_3H gegen HO austauscht: $C_6H_4 = (CO)_2 = C_6H_2(OH)SO_3H)$, woraus dann die Alizarinsulfosäure, $C_6H_4 = (CO)_2 = C_6H(OH)_2 - (SO_3H)$, wird. Verf. berücksichtigt hierbei v. Perger's Beobachtungen. — L. Troost[2]) fand für die Dichte des Alizarindampfes = 15,0; 16,32 und 17,8. —

Wie Seite 489 gesagt wurde, giebt nach den Versuchen von M. Dupuy[3]) das Chromchlorür zu interessanten Reduktionswirkungen von Farbstoffen Anlass. Alizarin, Isopurpurin oder Anthrapurpurin, Mononitroalizarin lösen sich als 10procentige Paste in dem 4—5fachen Gewicht des Chromchlorürs mit gelbbrauner Farbe. An der Luft wird die verdünnte Alizarinlösung violetroth, die Lösung des Isopurpurins purpurroth, die des Mononitroalizarins orangeroth mit braunem Stich und die des Purpurins lebhaft orangeroth. Wie das Mononitroalizarin verhält sich auch dessen Derivat, das Alizarinblau. Ein Theil der 10procentigen Paste desselben löst sich in der 3- oder 4fachen Menge des Chromchlorürs mit braunrother Farbe. Wird diese Lösung zum Sieden erhitzt und mit Luft geschüttelt, so wird die Flüssigkeit blau und die Substanz bleibt gelöst; man kann mit dieser Lösung Baumwolle, Wolle und Seide färben, doch zeigt das resultirende Blau-

1) C. Graebe, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 571; Chem. Centralbl. 1879 p. 393.

2) L. Troost, Compt. rend. LXXXIX p. 437; Chem. Centralbl. 1879 p. 658.

3) M. Dupuy, Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1878 p. 938; Chem. Industrie 1879 Nr. 1 p. 9.

violet keine Besonderheiten. An Stelle dieser Chromchlorürlösung kann man auch ein Gemenge von Chromchlorid und Zinkstaub unmittelbar auf die Farbstoffe einwirken lassen. Man kann nach diesem Verfahren das Indigblau sehr leicht in der Siedehitze reduciren, auch Coeruleïn, welches eine rothe, an der Luft grün werdende Lösung liefert. Das Galleïn wird dadurch rasch lebhaft violet, nimmt eine Weinfarbe an, die an der Luft wieder in violet übergeht. Das Methylenblau wird farblos, an der Luft aber wieder blau. Anilinschwarz wird unter der Einwirkung dieses Reduktionsmittels grau, nach einiger Zeit an der Luft wieder schwarz. — C. Liebermann[1]) macht weitere Mittheilungen über die der Chrysazinreihe[2]) angehörigen Anthracenverbindungen. Von den beiden Anthracendisulfosäuren (α und β) hat Verf. in Gemeinschaft mit Boeck bereits die Verbindungen der β-Reihe studirt[3]). Er hat jetzt die Verbindungen der α-Reihe, die zum Chrysazin führen, dargestellt und beschreibt zunächst die Trennung der beiden Sulfosäuren, sowie verschiedener Salze derselben. Aus der α-Säure wurden dargestellt: α-Dioxyanthracen oder Chrysazol, $C_{14}H_8(OH)_2$, Diacetylchrysazol, $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$, das Chrysazin, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, und daraus die entsprechende Chrysaminsäure und deren Salze. — C. Liebermann und J. Dehnst[4]) suchten die Constitution des Anthrarufins zu ermitteln. Die von Liebermann im vorigen Jahre[5]) angegebene Darstellungsweise des Anthrarufins und Chrysazins wurde wesentlich abgekürzt, indem man zuerst die zu beiden Körpern führenden Anthracendisulfosäuren (α und β) zu Anthrachinondisulfosäuren oxydirte und diese unmittelbar zu Anthrarufin und Chrysazin verschmolz. Da bereits zwei Anthrachinondisulfosäuren, die der Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure entsprechen, mit α und β benannt sind, so bezeichnen die Verff. vorläufig die zum Chrysazin gehörige Anthrachinondisulfosäure mit χ, die zum Anthrarufin gehörige mit ϱ. Die Natronsalze beider wurden analysirt. Beim Verschmelzen der χ- und ϱ-Säuren mit Kali werden zuerst Chrysazin und Anthrarufin in normaler Menge gebildet, bei stärkerem Erhitzen entstehen dann Oxychrysazin, $C_{14}H_8O_5$, und Oxyanthrarufin. Beide erwiesen sich als identisch (Schunck und Römer sahen letzteres als ein neues Isomeres des Purpurins an). Dieses Trioxyanthrachinon muss demnach sowol die Hydroxystellungen des Chrysazins als auch des Anthrarufins enthalten. Die Verff. beobachteten ferner das Auftreten von Oxybenzoësäuren beim Kalischmelzen. Sie stellten

1) C. Liebermann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 182; Chem. Centralbl. 1879 p. 279.

2) Jahresbericht 1878 p. 1101.

3) Jahresbericht 1878 p. 1102.

4) C. Liebermann und J. Dehnst, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1294 und 1597; Monit. scientif. 1879 Nr. 456 p. 1262; Chem. Centralbl. 1879 p. 661.

5) Jahresbericht 1878 p. 1101.

fest, dass Salicylsäure und Metaoxybenzoësäure (nicht Para-) etwa zu gleichen Theilen auftreten, und zwar bei der Spaltung sowol der χ- als auch der ϱ-Anthrachinonsulfosäure, vor der Bildung des Oxychrysazins, jedenfalls aus dem zuerst entstandenen Anthrarufin und Chrysazin. Auch andere Oxyanthrachinone zerfallen in der Kalischmelze in ähnlicher Weise. Die Anthrachinonmonosulfosäure spaltet sich erst nach dem Uebergange in Alizarin, wobei Benzoësäure, Protocatechusäure und Paraoxybenzoësäure entstehen. —

H. Morton[1]) erläutert die Beziehungen zwischen Anthrapurpurin, Isopurpurin und Flavopurpurin und schliesst aus seinen Auseinandersetzungen, dass das Anthrapurpurin ein chemisches Individuum und von Perkin entdeckt worden sei; das nach Angabe von Auerbach erhaltene Isopurpurin sei ein Gemenge von Anthrapurpurin, Flavopurpurin und wenig Alizarin; das Flavopurpurin endlich sei ein einheitlicher Körper und zuerst von Römer und Schunck dargestellt worden. — J. Auerbach[2]) bemerkt hierzu, dass weder sein Isopurpurin, noch das Anthrapurpurin von Perkin reine Körper gewesen seien. Erst Schunck und Römer hätten diese Substanzen in reiner Gestalt dargestellt. — Hugo v. Perger[3]) hat seine werthvollen Untersuchungen über die Derivate des Anthrachinons[4]) fortgesetzt. Seine neue Arbeit betrifft das α-Diamidoanthrachinon. Die Arbeit, deren Resultate bereits in die Praxis übertragen wurden, eignet sich nicht zum Auszuge. —

7. **Anhang zu den Theerfarben.** A. W. Hofmann[5]) macht weitere Mittheilungen über die Methylpyrogallussäure und die Bildung des Pittakalls. Die Ansicht, dass die Eupittonsäure (Pittakallsäure) als eine sechsfach methoxylirte Rosolsäure aufzufassen sei und dem Pyrogallussäure-Dimethyläther entstamme[6]), hat sich in ihrem letzteren Theile als irrig erwiesen, indem der Verf. durch neue Versuche fand, dass weder der starre Aether noch der (hierbei aufgefundene) flüssige isomere bei der beschriebenen Behandlung die Säure giebt. Dagegen wurde die Entstehung derselben in folgender Weise aufgeklärt. Im Buchenholztheer findet sich ausser dem Pyrogallussäure- und dem Propylpyrogallussäure-Dimethyläther noch ein dritter homologer, nämlich der Methylpyrogallussäure-Dimethyläther, welcher vom

1) H. Morton, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1020 p. 255; Monit. scientif. 1879 Nr. 452 p. 872; Chem. Centralbl. 1879 p. 485.

2) J. Auerbach, Chemic. News 1879 XL p. 55; Monit. scientif. 1879 Nr. 455 p. 1225.

3) Hugo v. Perger, Journ. f. prakt. Chemie 1879 19 p. 209; Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXII Nr. 12 p. 654.

4) Jahresbericht 1878 p. 1104.

5) A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1371; Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 30 p. 293; Chem. Industrie 1879 Nr. 12 p. 427; Chem. Centralbl. 1879 p. 568.

6) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1122.

$C_6H_2(CH_3)\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\OH\end{cases}$ Verf. daraus isolirt und im reinen Zustande dargestellt wurde: krystallinisch, Schmelzpunkt 36°, Siedepunkt 265°. Die aus diesem dargestellte Methylpyrogallussäure, $C_6H_2(CH_3)(OH)_3$, krystallisirt, Schmelzpunkt 129, sublimirt bei höherer Temperatur genau wie Pyrogallussäure in kleinen Nadeln, bräunt sich mit Alkali, bläut Eisenlösung. Es ergab sich nun, dass das blaue Salz (Reichenbach's Pittakall), dessen Säure die Eupitton-(Pittakall-)Säure ist, weder aus dem Pyrogallussäure-, noch aus dem Methylpyrogallussäure-Dimethyläther *allein*, sondern nur aus einem Gemenge beider (2 Mol. + 1 Mol.) entsteht, wenn man dasselbe mit Kali erhitzt. Die blaue Kalisalzlösung wird auf Zusatz von Salzsäure roth, indem sich gleichzeitig eine braunrothe harzige Masse ausscheidet; diese löst sich mit grosser Leichtigkeit in Alkohol auf, durch dessen Verdampfen sie schwerer löslich wird, indem sie sich allmälig in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Löst man dieses in Aether, so scheiden sich nach einiger Zeit schöne Krystalle der reinen Säure aus. Die Entstehung der Eupittonsäure ist nach dem Mitgetheilten eine Oxydation (Wasserstoffentziehung) und der Bildung des Pararosanilins, wozu ebenfalls die Betheiligung zweier homologen Componenten erforderlich ist, analog:

$$\underbrace{2\,C_6H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_7H_9N}_{\text{Toluidin}} = \underbrace{C_{19}H_{17}N_3}_{\text{Pararosanilin}} + 3\,HH$$

$$\underbrace{2\,C_8H_{10}O_3}_{\text{Pyrogalluss.-Dimethyläther}} + \underbrace{C_9H_{12}O_3}_{\text{Methylpyrogalluss.-Dimethyläther}} = \underbrace{C_{25}H_{26}O_9}_{\text{Eupittonsäure}} + 3\,HH$$

Die Oxydation wird, wie Verf. durch Versuche gezeigt hat, nicht durch den O des K(OH), sondern durch den freien O der Luft bewirkt. Die früher (a. a. O.) von dem Verf. beobachtete Entstehung des Farbstoffes aus nicht völlig gereinigtem Pyrogallussäuremethyläther erklärt sich durch die Gegenwart des homologen Methylderivates, von welchem eine Beimengung von 5 Proc. durch die Analyse nicht mehr zu erkennen ist. Der Verf. hat verschiedene Salze der Eupittonsäure dargestellt: Die Analyse des Natriumsalzes, $C_{25}H_{24}Na_2O_9$, zeigt, dass in dem Säuremoleküle 2 Hydroxylgruppen anzunehmen sind. Die meisten Salze krystallisiren. Sehr auffallend ist der Uebergang der Orangefärbung der Säure in Blau bei Berührung mit Alkalien. Schon Spuren von Ammoniak (1 : 40,000—50,000 Wasser) genügen hierzu. Die Reaktion ist empfindlicher als die des Lackmus, doch lässt sie sich zur Alkalimetrie nicht verwerthen, da Säuren nahezu die gleiche Farbenveränderung hervorbringen. — Mit Acetanhydrid giebt die Eupittonsäure, analog der Rosolsäure, eine Verbindung, wahrscheinlich $C_{25}H_{26}O_6 + (C_2H_3O)_2O$. Leicht geht sie mit H_3N in das Triamin über, dessen Lösungen in Säuren rein blau sind und von geschwefelter Wolle, von mit Tannin gebeizter Baumwolle und von Seide in weinsaurer Lösung aufgenommen werden. Vielleicht ergiebt dies später eine *industrielle Verwerthung*. Schliess-

lich theilt der Verf. mit, dass er die Bildung einer analogen Verbindung durch Oxydation einer Mischung von Pyrogallussäure-Diäthyläther mit Methylpyrogallussäure-Dimethyläther erzielt hat, die wahrscheinlich nach

$$2\,C_{10}H_{14}O_3 + C_9H_{12}O_3 = C_{29}H_{34}O_3 + 3\,HH$$

entsteht. Erweist sich die Säure des Pittakalls als eine sechsfach methoxylirte Rosolsäure (I.), so würde die letztere als eine zweifach methoxylirte, vierfach äthoxylirte Rosolsäure (II.) aufzufassen sein:

I. $C_{19}H_{18}(OCH_3)_6O_3$; II. $C_{19}H_{18}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_4O_3$.

Auch sie giebt mit H_3N ein farbenbildendes Triamin, wahrscheinlich das zweifach methoxylirte, vierfach äthoxylirte Pararosanilin, $C_9H_{11}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_4, N_3 . H_3O$. An der Ausführung dieser Untersuchung haben Georg Körner und Franz Mylius thätigsten Antheil genommen. — A. Graetzel[1]) bringt nun seinen Farbstoff[2]) unter der Bezeichnung Deutsches Kaiserblumenblau in den Handel. Es wird gesagt, dass die Färbung von Baumwolle, Seide und Wolle gelinge und ächt und indigähnlich sei. — W. Königs[3]) führte die Synthese des Chinolins aus Allylanilin aus und leitete Allylanilin über Bleioxyd, das zur schwachen Rothglut erhitzt war, behandelte das ölige Destillat mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirte das schwer lösliche Anilinsalz ab, schüttelte das Filtrat mit Aether und kochte zur Zerstörung von noch beigemengtem Allylanilinsalz mit einer Lösung von chromsaurem Kali. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht und gab im Wasserdampfstrome destillirt mit den ersten Wassertropfen Chinolin. Diese Bildung entspricht der von Baeyer und Caro gefundenen Synthese von Indol aus Aethylanilin. —

γ) *Färberei, Zeugdruck und Bleichen.*

Zu de Lalande's Veröffentlichung über das Purpurin[4]) sendet Gottlieb Stein[5]) (Kattundruckerei Hilden) der Redaktion des Jahresberichtes folgende berichtigende Bemerkungen: „Der Grund, warum das *künstliche Purpurin* bis jetzt keine Verwendung in den Färbereien und Druckereien gefunden hat, ist der, dass mit den jetzt gebräuchlichen und momentan überhaupt möglichen Verfahren, das Purpurin ein Roth von zu geringem Feuer liefert. Lappen *a* ist mit Alizarin $16^1/_2$ Proc. gefärbt, Lappen *b* mit fabrikmässig dargestelltem Purpurin 10 Proc. Lappen *c* endlich ist mit chemisch reinem krystal-

1) A. Graetzel, Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 29 p. 282; Chemic. News 1879 XL Nr. 1030 p. 90.

2) Jahresbericht 1876 p. 1034; 1877 p. 240; 1878 p. 1123.

3) W. Königs, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 453; Chem. Centralbl. 1879 p. 339.

4) Jahresbericht 1878 p. 1108.

5) Eingelaufen den 1. Juni 1879. (Die dem Schreiben beigefügten gefärbten Lappenmuster dienen zur experimentellen Bestätigung der oben angeführten Bemerkungen. d. Red.)

lisirtem Isopurpurin 100 Proc. gefärbt. Da letzteres ungleich schöner färbt wie Purpurin, so kann de Lalande's Behauptung unmöglich richtig sein, dass Isopurpurin der Grund sei, weshalb mit Purpurin gefärbte Stücke beim Dämpfen braun werden." — Von dem Hause Wattine-Delespierre[1]) in Lille wird neuerdings ein Aloëfarbstoff unter dem Namen *„brun végétal"* in den Handel gebracht. Das Aloëbraun ist eine Flüssigkeit, welche einer concentrirten Lösung von Kaliumdichromat gleicht und sich leicht in heissem Wasser löst. Eine sehr gute Vorschrift ist folgende: für 100 Th. Wolle oder Seide 45 Th. Aloëbraun und 6 — 8 Th. Schwefelsäure. Man lässt 1 bis $1^1/_2$ Stunde kochen und wäscht hierauf vollständig aus. Die erhaltene Nüance ist ein Bismarckbraun, welches sehr brillant und beständig gegen Alkalien ist. Diese Nüance kann mit allen andern Farben combinirt werden, indem man einen Grund von Aloëbraun giebt und in demselben Bade mit Orseille, Indigocarmin, Curcuma, Indigo etc. nüancirt. Der Vortheil der Anwendung von Aloëbraun beruht darauf, dass es die andern Farben fixirt und sie beständig macht. Ausserdem ist hierbei die Ersparniss an den andern Farben eine beträchtliche. —

Nach einer Mittheilung in *Les Mondes*[2]) unterscheidet sich das neuerdings von Beyer in Elberfeld in den Handel gebrachte Solidviolet oder Anthracenviolet von dem Galleïn durch folgende Merkmale. *α*) Es vermag dasselbe nicht in Coeruleïn überzugehen. *β*) Die mit Eisen- und Thonerdebeizen erzielten Farben widerstehen kochender Seife. *γ*) Durch die grössere Widerstandsfähigkeit gegen Licht. Ferner sind die mit verschiedenen Beizen zu erzielenden Farbtöne blauer und gewinnen an Lebhaftigkeit durch Zufügung von Natriumdisulfit, zeigen also in dieser Hinsicht das Verhalten von Alizarinblau. Als zweckmässigste Beizen empfehlen sich wie bei jenem Chromacetat und Ferrocyankalium. Das letztere führt zu tieferen aber weniger lebhaften Farbtönen als das erstere. Bedruckt man einen Stoff mit einem Gemisch von 1 Kilogrm. Verdickungsmittel, 200 Grm. Anthracenviolet, 16 Liter rothem Blutlaugensalz von 10° B. und $^1/_{16}$ Liter Chlorcalciumlösung von 15° B., so erscheint die Farbe nach dem Dämpfen grau, tritt jedoch beim Waschen und Seifen in aller Lebhaftigkeit als Violet wieder hervor. Bekanntlich wird Indigo durch dies Salzgemisch gänzlich zerstört, dieser Farbstoff aber erleidet, wie es scheint, nur eine vorübergehende Oxydation durch dasselbe. Fügt man dem erwähnten Gemisch Natriumdisulfit zu, so geht das rothe Blutlaugensalz in gelbes über und die Farbe verschwindet beim Dämpfen nicht. Charakteristisch für das Anthracenviolet ist, dass es sich auf Stoffe, die ähnlich wie zum Türkischrothfärben präparirt sind, auftragen lässt und dass gleichzeitig Chrom- und Calciumsalze als Beize zu verwenden sind, doch führt essigsaures Calcium zu Violet, Chlor-

1) Monit. des produits chimiques IX p. 74; Chem. Zeit. 1879 Nr. 27 p. 368.

2) Les Mondes Vol. L p. 287; Chem. Industrie 1879 Nr. 12 p. 425.

calcium zu Blau, ganz so wie dies auch von Dupuy für das Alizarinblau beobachtet worden ist. Acetate von Chrom und Calcium zusammen ergeben Violet, das Acetat von Chrom und das Chlorid des Calciums Blau; Chromchlorid und Calciumacetat Violetblau, Chromchlorid und Chlorcalcium Blau. Calciumnitrat wirkt ähnlich wie Chlorid. Uebrigens sind die nach diesem Verfahren erzielten Farben nicht seifecht, denn es löst sich der Kalklack des Farbstoffes in kochendem Seifenwasser allmälig auf, während der entsprechende Chromlack zurückbleibt. Verwendet man dagegen ein sehr stark geöltes Gewebe und an Stelle des gewöhnlichen durch Doppelzersetzung gewonnenen Chromacetats das reinere Produkt wie es durch Reduktion von Chromsäure bei Gegenwart von Essigsäure zu erzielen ist, so erhält man eine dem Chlor und einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz ziemlich gut widerstehende Farbe. Chromsäure zerstört sie dagegen rasch; dem Licht widersteht sie besser als Alizarinblau. Die mit dem Anthracenviolet zu erzielenden violeten Farbtöne sind fast identisch mit denen des Galleïns und obwol nicht absolut echt, so widerstehen sie dem Licht doch bei weitem besser als diese. Man kann diesen Farbstoff in Verbindung mit Alizarin anwenden, wenn es sich um Violetfärbung mit Eisenbeize handelt, doch muss die Färbung ohne Mitwirkung von Kalksalzen vorgenommen werden, auch scheint die Anwendung des zum Türkischrothfärben gebräuchlichen Oeles nicht besonders vortheilhaft zu sein. —

Ueber Chromschwarz auf Wolle hielt M. Reimann[1]) (in Berlin) einen Vortrag in der Deutschen chemischen Gesellschaft, welchem wir Folgendes entnehmen. Seit langer Zeit benutzt man das Chromschwarz als billigstes Schwarz in der Wollenfärberei[2]). Zu diesem Zwecke kocht man zuerst die Wolle in einer schwachen Lösung von doppeltchromsaurem Kali unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Von letzterer wird nur so viel verwendet, dass nur aus einem Theil des Salzes freie Chromsäure abgeschieden wird. Man färbt dann im Blauholzbade aus. Obiger Sud wurde später durch Zusatz von Weinstein und schliesslich durch Zusatz von Kupfervitriol ergänzt. Durch Ansieden der Wolle mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure allein wird zum Theil Chromalaun gebildet. Der frei werdende Sauerstoff geht an die Wolle und oxydirt diese. Daher das harte Gefühl so behandelter Wolle. Ein Theil der frei gewordenen Chromsäure bleibt indessen als solche auf der Faser und gelangt, frei oder an Kali gebunden, sogar in das Ausfärbebad, wo aus dem Hämatoxylin des Blauholzes der eigentliche Farbstoff, das Hämateïn, entsteht. Diesem

---

1) M. Reimann, Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 1 p. 4; 2 p. 11; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 105; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 180; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 46.

2) Die Erfindung des Chromschwarz verdankt man Prof. Thomas Leykauf in Nürnberg, obgleich die ersten Wahrnehmungen, dass Blauholzauszug mit Chromaten Schwarz erzeugt, auf Runge zurückzuführen sind. d. Red.

Umstande ist es zuzuschreiben, dass das Chromschwarz sehr leicht unegal wird. Die Chromsäure zersetzt sich langsam auf der Faser, auch in der Kälte. Wo die Waare niederhängt und sich eine grössere Menge der anhängenden Sudflotte an einzelnen Stellen der ungespülten Waare sammelt, wird die Farbe dunkler, an den höher liegenden Stellen heller. Diesem Uebelstande kann man abhelfen durch Passiren der gesottenen Waare durch warmes Wasser vor dem Ausfärben, oder durch Erkaltenlassen der Wolle im Sud. Gegenwärtig fügt man dem eigentlichen Chromsude Weinstein hinzu. In diesem Falle wird die ausgeschiedene Chromsäure auf Kosten des Weinsteins sofort zu Chromoxyd reducirt. Es muss aber immer soviel Weinstein vorhanden sein, dass ein gewisses Quantum unzersetzt bleibt. Dieses übernimmt dann dem gebildeten Chromalaun gegenüber genau dieselbe Rolle, welche der Weinstein beim Ansud mit Weinstein und Aluminalaun spielt. Es muss aber immer noch ein wenig Chromsäure, wenn auch an Kali gebunden, unzersetzt in der Faser bleiben. Die gleichzeitige Anwendung von Kupfervitriol im Chromsud bewirkt die Befestigung von etwas Kupferoxyd auf der Wollenfaser, welches sich mit dem Blauholzfarbstoff zu einer blauen Verbindung vereinigt und so dem Schwarz einen angenehm bläulichen Ton giebt. Neuerdings versuchte man Chromschwarz durch Ansieden mit einem Gemisch von Chromalaun und Weinstein unter nachheriger Ausfärbung mit Blauholz herzustellen [1]). Man ging von der Ansicht aus, es würde sich das Chromoxyd hier fixiren wie die Thonerde des Aluminalauns bei Gegenwart von Weinstein. Dies geschieht allerdings; da aber das nöthige Oxydationsmittel fehlt, so erhält man nicht Schwarz, sondern Schiefergrau. So man aber irgend ein Oxydationsmittel hinzugefügt, erhält man Schwarz und zwar nicht durch Ansieden und nachheriges Ausfärben, sondern sogar durch Behandlung in einem Bade, d. h. einem solchen, welches Chromalaun, Weinstein und Blauholzabkochung zusammen enthält. Als Oxydationsmittel wurde zunächst ein Gemisch aus einer Lösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure verwendet, dann aber auch Kupfervitriol. Aus Obigem lässt sich der praktische Schluss ziehen, dass man das bisher verwendete chromsaure Kali *zum Theil* durch Chromalaun ersetzen kann. Dies hat für die Färberei insofern Interesse, als der Chromalaun ein lästiges Nebenprodukt vieler chemischer Fabrikationen ist, das bisher nur schwer Absatz fand. Es braucht hier auch nicht krystallisirter Chromalaun angewendet zu werden, sondern die in den chemischen Fabriken gewonnenen, schwer krystallisirenden Chromalaunlösungen können in dem Maasse benutzt werden, als sie Trockensubstanz enthalten. Es ist eine bekannte Sache, dass Eisensalze, besonders Eisenvitriol, mit Weinstein und Kupfervitriol zusammen unter Ausfärbung mit Blauholz auf Wolle ein gutes Schwarz, das sogenannte Sedanschwarz ergeben. Es liegt nun der Gedanke

1) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1135.

nahe, die Wirkungen des Chromalauns mit denen der Eisensalze zu combiniren. Einerseits erhält man dadurch das nothwendige Oxydationsmittel und kann den billigen Chromalaun allein ohne weiteren Zusatz verwenden, andererseits trägt die gebildete schwarze Verbindung des Blauholzfarbstoffes mit dem Eisenoxyd zur Tiefe der Farbe wesentlich bei. Die angestellten Versuche bestätigten diese Voraussetzung. Wolle, mit einem Gemisch aus Chromalaun, Eisenalaun und Weinstein angesotten und im Blauholzbade ausgefärbt, erhielt ein gutes Schwarz. Ein ähnliches Resultat erhielt man sogar durch Kochen der Wolle in einem Bade, das ausser den drei genannten Sudsalzen schon das nöthige Quantum Blauholzabkochung enthielt. Da der Eisenalaun, sobald nur Nachfrage danach ist, zu sehr billigen Preisen hergestellt werden kann, so dürfte die Befolgung dieses Weges zur Erzeugung des Chromschwarz zunächst pekuniäre Vortheile bieten. Da in dem Sud nur neutrale Salze vorhanden sind, besonders die Schwefelsäure vollständig gebunden ist, so bleibt der Wolle ihre Weichheit, welche bei Herstellung von Chromschwarz sonst bedeutend verloren geht. Das Chromschwarz sowol wie das Eisenschwarz hat seine Vorzüge, wie seine Nachtheile. Zu den Vorzügen des Chromschwarz gehört seine Beständigkeit gegen Säuren, zu seinen Nachtheilen das unangenehme Grünwerden durch Einwirkung von Luft und Licht, die geringe Beständigkeit gegen Alkalien (geringe Walkfähigkeit) und das Hartwerden der Wolle. Die genannten Nachtheile hat das Eisenschwarz nicht; dagegen widersteht es nicht den Säuren. Combinirt man nun auf obengedachte Art das Chrom- und das Eisenschwarz, so erhält man ein Chromschwarz, das walkfähig ist, durch Luft und Licht nicht grün wird, auch die Wolle nicht hart macht, während es andererseits den Vorzug des Eisenschwarz besitzt, d. h. beständig ist gegen die Walke und sogar gegen schweflige Säure, was für manche Zwecke von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit ist. Die allgemeine Einführung dieses Schwarz würde die chemische Fabrikation auf lohnende Art von den als Rückstand vieler Processe verbleibenden, lästigen Chromoxydlösungen befreien [1]. — Zur Färbung mit den rothen Azofarbstoffen (Roth RRR, Tropäolin etc.) wird von Reimann's Färberzeitung [2]) vorgeschlagen, für 10 Kilo Tuch das Bad mit etwas Stärke auszutreiben, dem Bade 2 Kilo Weinstein zuzusetzen, aufkochen zu lassen, abzukühlen, mit der genetzten Waare einzugehen, $^1/_2$ Stunde kochen zu lassen. Dann aufschlagen, die Lösung des Farbstoffs zugeben, etwas abkühlen lassen, 10 Minuten bei 45° R. hindurchdrehen, die Temperatur bis zum

1) Es ist auffallend, dass das Vanadinschwarz (vergl. Jahresbericht 1877 p. 441) in der Färberei bis jetzt unbeachtet geblieben ist. Bei dem nicht zu hohen Preise der Vanadate (vergl. Seite 1025) und dem Umstande, dass man nur minimaler Mengen davon bedarf, um mit Haematoxylin Schwarz zu erzeugen, wären doch mindestens Versuche mit dem Vanadinschwarz wünschenswerth. d. Red.

2) Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 6 p. 57.

Kochen steigern und 1/2 Stunde kochen lassen. Aufschlagen, 1 Kilo salpetersalzsaures Zinn zugeben, bei 50° R. eingehen, 1/2 Stunde schwach kochen lassen und den Kessel beim Ausdrehen gut verkühlen. Wenn nöthig, kann auch zu der Säure noch Farbstofflösung zugegeben werden. Das so erhaltene Scharlach wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht abgezogen und behält seine natürliche Farbe; dagegen soll ein mit Cochenille gefärbtes Muster unter gleichen Bedingungen abgezogen werden, ebenso verhält es sich in Licht und Walke in Bezug auf jenes. — Das angegebene Verfahren ist sehr umständlich. Reimann empfiehlt daher, nach dem Austreiben der Flotte einfach Auflösung von Zinnchlorid und Farbstofflösung zuzugeben. Dass das erzeugte Roth ziemlich echt ist, ist zweifellos, dass indessen Cochenilleroth durch verdünnte Schwefelsäure abgezogen wird, sei nicht correkt. Ein Hauptvorzug des Cochenillerothes, dem neuen Roth gegenüber, soll sein, dass man ersteres leicht gleichmässig erhält und grosse Mengen mit leichter Mühe fertig bringt. Das sei bei dem neuen Scharlach bisher nicht möglich; im Gegentheil lasse das Egalfärben und die Fertigkeit von Partien nach Ansicht erfahrener Wollenfärber bis jetzt noch viel zu wünschen übrig. — Reimann's Färberzeitung[1]) bringt Mittheilungen über das Färben mit Malachitgrün (vergl. Seite 1017). — G. Witz[2]) macht über die Verwendung des Anthracenblau in den tinktorialen Gewerben nachstehende Mittheilung. Anthracenblau auf geölter Baumwolle nach der bis jetzt besten Prud'homme'schen Vorschrift[3]) gedruckt und nach derselben weiter behandelt, liefert zwar ein reines Blau, doch ist dasselbe nur wenig lichtecht. Verf., welcher zuerst auf diesen Uebelstand aufmerksam gemacht hatte, vergleicht ein nach obiger Vorschrift auf Baumwolle ausgeführtes Anthracenblau mit einem Solidbau in Bezug auf die Echtheit gegen das Sonnenlicht. Während das Solidbau der Herbstsonne 5 Stunden ohne merkliche Veränderung der Farbe widersteht, erleidet das Anthracenblau unter denselben Bedingungen eine Verminderung sowol der Stärke, als der Lebhaftigkeit der Nüance. Aehnlich ist auch das Verhältniss zwischen Anthracenblau und Küpenblau. Lässt man die Sonne länger einwirken, so offenbart sich der Unterschied in der Lichtechtheit mit jedem Tage der Einwirkung mehr und schliesslich ist das Anthracenblau so abgeschwächt, dass es durch kochendes Kalkwasser nicht wieder hergestellt werden kann. Die Vorbereitung des Stoffes mit Sulfoleïnsäure hat zwar auf die Stärke des Blaues und auf dessen Widerstandsfähigkeit gegen Seifen einen günstigen Einfluss, zu grösserer Lichtechtheit trägt sie gar nichts bei; ebenso wenig lässt sich in dieser Richtung durch geeignete Auswahl der angewendeten Beizen etwas erreichen. Der Verf. glaubt zwar an

1) Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 29 p. 284.

2) G. Witz, Bullet. de la soc. industr. de Rouen 1878 p. 572; Dingl. Journ. 233 p. 336.

3) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1113, 1115, 1118.

die Möglichkeit, die Lichtechtheit durch Anwendung einer Mischung von Eisenoxyd und von Chromoxydbeize erhöhen zu können; in Wirklichkeit dürfte eher von einer geeigneten Substitution im Anthracenblau selbst etwas zu hoffen sein. Vergleicht man ein gefärbtes Anthracenblau mit einem gleich starken aufgefärbten Indigblau, so werden beide am Sonnenlicht die Tiefe des Tones verlieren; aber das Küpenblau erleidet hierbei eine schwach gelbbraune Nüancirung, welche durch Waschen und Seifen wieder entfernt werden kann, so dass ein zwar helleres, aber immer noch lebhaftes Indigblau zurückbleibt, während andererseits das viel rascher verbleichende Anthracenblau einen gelben Ton annimmt, welcher ebenfalls durch Seifen sich entfernen lässt, dabei aber sich in ein mattes blasses Grauviolet verwandelt. Anthracenblau lässt sich so gut wie Indigblau mit einer wässerigen Lösung von zweifachchromsaurem Kali behandeln. Wird die blaugefärbte Baumwolle mit einer solchen 7procentigen Lösung geklotzt und in heisser Luft getrocknet, so bemerkt man kaum eine Veränderung der Nüance. Wird hernach eine verdickte, starke Oxalsäurelösung aufgedruckt, so wird das Blau an den betreffenden Stellen weggeätzt, aber noch schwieriger, als dies beim Küpenblau der Fall ist. Mittelstarkes Anthracenblau kann in einer 2procentigen Chromatlösung sogar länger als 1 Stunde gekocht werden, ohne dass die Farbe anders als wie von einer ganz schwachen Säure beeinflusst würde. Hiernach lässt sich dieses neue Blau nicht blos als Mischfarbe für Dampfcachou mit Chromoxydbeize, sondern auch anstatt Blauholz für das eigentliche Chromcachou oder Chromgrau verwenden und hat es in letzterem Fall vor dem Blauholzzusatz insbesondere den Vorzug, dass die Entstehung von Sporflecken auf der fertigen Waare weniger leicht zu befürchten ist. Mittelstarkes Anthracenblau lässt sich dem Küpenblau entsprechend, aber weniger leicht als dieses, auch mittelst Ferricyankalium ätzen. Es wird wie letzteres beim Durchzug durch eine siedende Lösung von Aetznatron stark angegriffen, weshalb ein möglichst kurzer Aufenthalt der Waare in derselben und eine Temperatur von höchstens 60° anzurathen ist. Zu den früher schon angeführten Lösungsmitteln des Anthracenblaues fügt Witz noch die Phosphorsäure hinzu. Eine kalte wässerige Lösung derselben von 1,4350 specifischem Gewicht (mit einem Gehalt von 60 Proc. gewöhnlicher Phosphorsäure, H_3PO_4 oder 43,66 Proc. wasserfreier Säure, P_2O_5) färbt sich in Berührung mit Anthracenblau orangeroth und die gefärbte Flüssigkeit wird durch Zusatz von Wasser nicht ausgefällt. Es lässt sich deshalb die Phosphorsäure, welche das Gewebe nicht angreift, als empfindliches Reagens benutzen, um das Anthracenblau auf Geweben zu erkennen; letzteres wird beim Hinzubringen der Säure sofort mit rosarother Farbe gelöst, welche durch Alkalien in ein reines Blau übergeführt wird. — Ueber die Verwendung des Alizarinblau bringt M. Reimann[1]) Notizen. —

1) Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 8 p. 75.

Delory[1]) giebt eine Vorschrift für das Anilinschwarzfärben der Gespinnstfasern, namentlich der Wolle, nach welcher die reducirende Wirkung der letzteren durch Anwendung der Chromsäure überwunden wird. Für 250 Grm. gut gereinigte Wolle wird ein heisses Bad von 100 Grm. zweifach chromsaurem Kali, 100 Grm. Schwefelsäure von 66° B. und 10 Liter Wasser angesetzt. Das Bad wird nach dem Eingehen mit der Wolle einige Minuten lang auf 100° gehalten; dann lässt man, ohne weiter zu erwärmen, die Wolle 24 Stunden in dem schliesslich kalt gewordenen Bade liegen. Man wäscht hierauf, lässt abtropfen und geht in die Farbflotte. Diese besteht aus einer Auflösung von 30 Grm. salzsaurem Anilin in 9 Liter Wasser einerseits und aus einer heissen Auflösung von 55 Grm. zweifach chromsaurem Kali in 1 Liter Wasser andererseits, welch letztere mit 48 Grm. Schwefelsäure von 1,834 specifischem Gewicht versetzt wird. Beide Lösungen werden vermischt, so dass die Flotte höchstens 30° warm ist. Oder aber man benutzt einfach das Bad, in welchem die Wolle angesotten worden ist, indem man ihm 30 Grm. salzsaures Anilin, in möglichst wenig Wasser gelöst, zugiebt. Nach dem Eingehen mit der Wolle wird zunächst 1 Stunde lang gar nicht, dann aber auf 95—100° erhitzt; man fügt zugleich 10—12 Grm. in Wasser gelösten Kupfervitriol hinzu und bleibt in der heissen Flotte noch 20—30 Minuten. Die gefärbte Wolle wird gewaschen, gut ausgewunden und durch ein aus Seife und Soda bestehendes alkalisches Bad genommen, welches auf 1 Liter Flüssigkeit 0,2—0,5 Grm. Flüssigkeit Anilinviolet gelöst enthält. Auch die Seide muss vor dem eigentlichen Färben angesotten werden, wenn das Schwarz nicht schwach und rothstichig ausfallen soll. Auf 300 Grm. Seide werden 55 Grm. zweifach chromsaures Kali, 65 Grm. Schwefelsäure von 1,834 specifischem Gewicht und 10 Liter Wasser genommen. Die Seide bleibt in dem 60—70° warmen Bad 5—6 Stunden lang. Hierauf wird dasselbe Bad mit Anilinsalz versetzt und zum Anfärben der angesottenen Seide benutzt, während für das Ausfärben derselben eine zweite gleiche Flotte, wie für die Wollfärberei angegeben, erforderlich ist. Baumwolle braucht vor dem Färben nicht mit Chromsäure angesotten zu werden; sie verlangt aber aus Rücksicht für die Festigkeit des Fadens eine bedeutend schwächere Farbflotte als Wolle und Seide. — In der Pariser Akademie besprach Witz[2]) den Werth verschiedener Mittel, welche bei dem Druck mit Anilinschwarz angewendet werden, und bezeichnete dabei die Vanadiumverbindungen als die vorzüglichsten (vergl. Seite 1025). Das Vanadium bleibt nämlich in seinen verschiedenen Oxydationsstufen, welche die Reduktion des Anilins

1) Delory, Revue industrielle 1879 p. 62; Dingl. Journ. 233 p. 351.

2) Witz, Monit. scientif. 1879 Nr. 446 p. 142; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1018 p. 239; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1707; Chem. Zeit. 1879 Nr. 35 p. 492; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 391; Muster-Zeit. 1879 Nr. 18 p. 138; 19 p. 146.

bedingen, löslich und verliert seine Eigenschaften nicht; auch genügt eine äusserst geringe Menge desselben. Die chromsauren Salze hingegen werden in Gegenwart von Anilinsalzen sofort zu unlöslichem Sesquioxyd reducirt, so dass man hierbei auch stets äquivalente Mengen anwenden muss. Die verdickte Masse, welche die Chromate enthält, coagulirt sehr leicht, was Grawitz durch Zusetzen von etwas Ammoniak verhindern will. Durch diesen Zusatz bildet sich aber nach Witz das Schwarz fast augenblicklich und fast ausschliesslich auf der Oberfläche der Stoffe. Es soll weniger schön als das mit Hilfe von Kupfer oder Vanadium bereitete, von mehr brauner Farbe sein und weniger der Einwirkung des Chlors widerstehen können. —

Wie im vorigen Jahrgange [1]) angegeben, verwendet A. Müller-Jacobs zur Türkischrothfärberei ein (in Deutschland patentirtes) sogenanntes Türkischrothöl, welches aus ricinölschwefelsaurem Natrium und pyroterebinschwefelsaurem Natrium besteht. Von mehreren Seiten wurde nun die Echtheit des mit diesem Oel hergestellten Türkischroth bemängelt und Müller-Jacobs bemerkt über diesen Gegenstand u. A. Folgendes [2]). Ein mit Türkischrothöl hergestelltes Roth ist ebenso echt und hält im Allgemeinen Bleichoperationen mindestens so gut aus als solches nach altem Verfahren, falls alle Beiz- und Färbeprocesse richtig vor sich gegangen sind und namentlich eine wirkliche Verbindung von Oel mit Thonerde stattgefunden hat. Zu diesem Behufe ist es nothwendig, dass man die Waare nach dem Oelen zur Ueberführung der löslichen Ricinölsäure in die unlösliche Modifikation wie beim alten Verfahren bei 40—50° C. abtrockne, dass man ferner eine ziemlich beträchtliche Quantität Oel, ca. 20—25 Proc. vom Waarengewicht, verwende und die Lösung mit Ammoniak bis zur Klarheit versetze. Weiter ist zu beobachten, dass nicht zu geringe Thonerdemengen auf die Faser gelangen, und das Abtrocknen der Thonerde (namentlich bei Verwendung von essigsaurem Salze) bei nicht zu hoher Temperatur (höchstens 28—20° C.) erfolge, indem sich sonst ein anderes, ungünstig wirkendes Aluminiumoxydhydrat niederschlägt. (Bei Verwendung von sogenannter abgestumpfter schwefelsaurer Thonerde bildet sich bei 50—56° C. das unwirksame dreibasisch schwefelsaure Salz von der Formel $Al_2SO_6,3H_2O$.) Zur Fixation der Thonerdesalze dürfen keine Alkalien oder Alkalicarbonate verwendet werden. Am besten eignet sich phosphorsaures oder arsensaures Natron. Letzteres giebt sehr schöne Farbtöne, seine Verwendung ist aber selbstredend nicht zu empfehlen. Brauchbare Resultate liefern auch Kleien-, Kuhkoth- und Kreidebäder. Ein Hauptaugenmerk ist auf die Farbflotte zu richten; Zugabe von Türkischrothöl zu derselben eignet sich

1) Jahresbericht 1878 p. 1127.

2) A. Müller-Jacobs, Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 18 p. 171; 19 p. 182; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 125; Industrie-Blätter 1879 Nr. 22 p. 189.

nur bei starken Thonerdemordants. Wurde die Thonerde durch saure Bäder fixirt (Präparirsalz), so wird Kreide zur Färbeflotte gegeben, bei basischen Fixationsbädern (Kreide, Wasserglas) dagegen eine geringe Quantität Essigsäure. Die Mengen müssen praktisch ausprobirt werden und richten sich nach der Qualität des Wassers. Ein Zusatz von Sumach oder Tannin zum Färbebade giebt echtere, aber weniger lebhafte Farben. Hauptsache ist ferner, dass die Waare mindestens eine halbe Stunde im Färbebade kocht. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln soll das Roth vollkommen echt entwickelt aus dem Krappkessel zum Vorschein kommen, d. h. sein Ton darf selbst durch ziemlich starke Säuren nur unwesentlich nüancirt werden, nicht aber in's Orange oder Gelbe fallen. Eine Farbe mit letzterer Eigenschaft wird durch die folgenden Seifenbäder kaum avivirt, bleibt braun und ohne Feuer und widersteht keineswegs den Chloralkalien, wogegen ihr Gegensatz sich durch die Avivagen, selbst die stärksten, nur noch mehr fixirt, Glanz und Feuer gewinnt und dann in jeder Beziehung als vollständig echt gelten kann. Das oben angeführte Säurebad soll nur eine Probe sein; die Waare selbst wird nach dem Krappen nicht gesäuert, sondern direkt avivirt und rosirt. — H. Warter[1]) schildert die Türkischrothfärberei mit Alizarin. 300 Kilo Garn werden mit 9 Kilo calcinirter Soda 10—12 Stunden im Hochdruckkessel bei 1,8 Atm. Druck abgekocht, dann durch 20 Kilo Schaf- oder Kuhmist, vermischt mit 45 Liter Potaschelösung von 1,1598 specifischem Gewicht und der nöthigen Menge Wasser, passirt. Nachdem bei 56—62° getrocknet worden, folgt die erste Oelbeize. Dieselbe enthält 25 Kilo Oel, 35 Liter obiger Potaschelösung und den Rückstand der früheren Partie. Zwischen der ersten und zweiten Oelbeize wird zuerst an der Luft angetrocknet, dann in der Trockenstube bei 62° scharf getrocknet. Die zweite Oelbeize ist wie die erste zusammengesetzt. Ihr folgt die Lauterbeize mit 22 Liter Potaschelösung, 180 Liter Auslauge- und Abwaschbrühe, sowie dem Rest der beiden Oelbeizen. Hierauf wird sogleich scharf in der Trockenstube bei 56° getrocknet, die zweite Lauterbeize gleich der ersten gegeben und wieder getrocknet, um das Garn über Nacht in einer Auflösung von 6 Kilo calcinirter Soda auszulaugen, worauf wieder bei 56° getrocknet wird. Nun wird das Garn über Nacht in eine Lösung von 1—5 Kilo Tannin eingelegt und gallirt. Nach dem Ausringen gelangt es in die Alaunbeize, in welcher entweder 75 Kilo schwefelsaure Thonerde mit 10 Kilo calcinirter Soda, oder 70 Kilo Alaun mit 10.5 Kilo Kreide abgestumpft enthalten sind. Sodann wird wieder getrocknet, mit Soda abgebeizt und gewaschen. In der Färberei werden auf 40 Kilo Garn 4 Kilo Alizarin, 20 Liter Blut, 50 Grm. Tannin und Kreide nach Beschaffenheit des Wassers genommen. Nach dem Färben wird im Hochdruckkessel 10 Stunden lang mit 11 Kilo calcinirter

1) H. Warter, Dingl. Journ. 234 p. 495; Chem. Centralbl. 1879 p. 731.

Soda avivirt, dann mit 1,5 Kilo Zinnsalz, 0,5 Kilo Salpetersäure und 0,25 Kilo Alaun gesäuert, hierauf mit 10 Kilo Seife, 2,5 Kilo Soda, 1 Kilo Zinnsalz, 0,3 Kilo Salpetersäure und 0,5 Kilo Orlean geseift und schliesslich gewaschen, geölt, beschwert und gethaut oder eingefeuchtet. —

G. Stein[1]) macht Mittheilungen über das Türkischrothöl[2]). Bekanntlich lässt sich dasselbe (ricinusölsulfosaures Ammon und pyroterebinsulfosaures Ammon) mit ganz enormen Quantitäten Wasser vermischen, ohne dass es dadurch seine Eigenschaften und sein Ansehen verändert. Auf gewöhnliche Weise durch Wasserbestimmung oder durch vergleichende Ausfärbungen ist es nicht möglich, den wirklichen Werth eines solchen Oeles festzustellen, weshalb sich bisher der Consument einfach auf die Reellität des Fabrikanten verlassen musste. Der Verf. hat nun eine einfache Methode gefunden und schon seit längerer Zeit mit gutem Erfolg angewendet, die gestattet, mit grosser Genauigkeit den wahren Gehalt des Türkischrothöles, resp. das ihm absichtlich zugesetzte Wasser, zu ermitteln. In einem Porcellanschälchen von ca. 125 Cubikcentim. Inhalt wiegt man 10 Grm. Türkischrothöl ab, giebt 75 Cubikcentim. kalt gesättigte Kochsalzlösung hinzu (26 : 100), und dann 25 Grm. getrocknetes Wachs. Hierauf erhitzt man das Ganze auf dem Dampfbade. Da Türkischrothöl in kochsalzhaltigem Wasser unlöslich ist, so scheidet es sich bald wasserfrei auf der Oberfläche der concentrirten Salzlösung ab und verbindet sich mit dem geschmolzenen Wachs. Den nachher erstarrten Wachskuchen befreit man mittelst Filtrirpapier von anhaftender Kochsalzlösung, trocknet über Schwefelsäure und wiegt. Nach Abzug des Wachses ergiebt sich sehr einfach der Gehalt an Türkischrothöl. So untersuchtes, nach der vorzüglichen Vorschrift von A. Müller-Jacobs selbst dargestelltes Türkischrothöl enthielt davon 83,3 Proc. Türkischrothölproben von sechs verschiedenen Fabriken enthielten folgende Procente Türkischrothöl:

Baerlein & Cie.	C. Breuer	L. Javal Frères
Manchester	Mülhausen	Hamburg
61,4 Proc.	63,1 Proc.	73,5 Proc.
J. M. Sumner & Cie.	O. Wolf	R. Ziegler & Cie.
Manchester	Elberfeld	Zürich
50,5 Proc.	71,9 Proc.	77,5 Proc.

(Wie die Redaktion der Deutschen Industriezeitung zu wissen glaubt, hat in Deutschland nur die Fabrik von W. A. Römer in Hainsberg bei Dresden das Patentrecht zur Herstellung des Türkischrothöles.) —

A. Wuth[3]) (in Ramsbottom) sucht in einem in gereiztem Tone geschrie-

1) G. Stein, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1174; Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 25 p. 244; Muster-Zeit. 1879 Nr. 31 p. 241; Dingl. Journ. 233 p. 264; Chem. Zeit. 1879 Nr. 28 p. 381: Deutsche Industriezeit. 1879 p. 285; Industrie-Blätter 1879 Nr. 30 p. 270; Chem. Centralbl. 1879 p. 490.

2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1126.

3) A. Wuth, Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 32 p. 314.

benen Artikel den Beweis zu führen, dass die Methode der Analyse des Türkischrothöles von G. Stein[1]) nichts tauge und zu irrigen Anschauungen Veranlassung geben könne. G. Stein[1]) versäumt nicht, auf die Expectorationen A. Wuth's in durchaus objektiver Weise zu antworten und für die Richtigkeit seines analytischen Verfahrens neue Beweise zu bringen. —

F. Storck und Chr. Strobel[2]) bemühten sich, für die Rhodanverbindungen Anwendungen in dem Zeugdruck ausfindig zu machen. Wird in die Lösung eines Rhodanats ein Strom Chlorigsäureanhydrid oder Chlorigchlorsäureanhydrid geleitet, so wird dasselbe rasch aufgenommen und es scheidet sich ein gelber Körper, das Persulfocyan[3]), aus. Diese Eigenschaft führte zu dem Gedanken, die Rhodanüre als Schutzpapp für Anilinschwarz zu versuchen. Rosenstiel hat gezeigt, dass das Anilinschwarz durch Einwirkung eines dehydrogenisirenden Mittels, wie aktiven Sauerstoffs, Chlor und der unterhalb der Chlorsäure stehenden Oxydationsstufen des Chlors, auf Anilinsalz entsteht, und darauf hingewiesen, dass die zur Erzeugung des Schwarz angewendeten Gemische geeignet sind, Chlorigsäureanhydrid oder Chlorigchlorsäureanhydrid zu bilden. Die Entwickelung des Anilinschwarz durch die oben genannten Chlorverbindungen lässt sich veranschaulichen, wenn man in einer Glasflasche ein mit salzsaurem Anilin imprägnirtes Stückchen Kattun aufhängt und die Gase, welche beim Erhitzen von chlor saurem Chromoxyd im Wasserbade sich entwickeln, hineinleitet. Nach einigen Minuten färbt sich der weisse Kattun broncegrün, dann wird er allmälig dunkler und endlich tief schwarz. Es sei nun klar, dass, wenn man auf den Stoff eine Substanz aufdruckt, welche die Fähigkeit besitzt, diese Chloroxyde schnell zu absorbiren, ohne dass dieselben auf das Anilinsalz einwirken können, oder auch deren Entwickelung in den Farbengemischen zu verhindern, das Schwarz auf den bedruckten Stellen sich nicht entwickeln kann. Zu diesem Zwecke hat man verschiedene Verbindungen vorgeschlagen, wie Natronlauge, Natronaluminat, Natronthiosulfat etc., aber die meisten sind nur in beschränkten Fällen anwendbar und nach den Verff. erfüllt keine derselben die nöthigen Bedingungen in solchem Maasse wie die Rhodanate. Ein Schutzpappe, welcher in 1 Liter Gummiwasser 50 Grm. Rhodankalium oder Rhodanammonium enthält, genügt, um das Anilinschwarz vollständig zu reserviren. Da die Rhodanate sich beinahe bei allen Farben in Anwendung bringen lassen, so wird es möglich, jede beliebige Färbung unter Anilinschwarzüberdruck zu erzielen. Auf diese Weise können sämmtliche Anilin-

---

1) Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 35 p. 346.

2) F. Storck und Chr. Strobel, Berichte der österr. Gesellschaft zur Förderung der chem. Industrie 1879 Nr. 1/2 p. 10; Chem. Industrie 1879 Nr. 11 p. 408; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 490; Industrie-Blätter 1879 Nr. 47 p. 415; Dingl. Journ. 235 p. 156.

3) Vergl. meine Notiz über die Anwendbarkeit des Rhodankaliums in der Färberei und Zeugdruckerei, Jahresbericht 1858 p. 481. R. Wr.

farben gebraucht werden. Bei Anwendung der üblichen Recepte genügt es, sei es ein Albumin-, ein Tannin- oder ein Arsenverfahren, 50 bis 60 Grm. Rhodankalium oder Rhodanammonium pro Liter, oder, was für saure Farben sehr zu empfehlen, Rhodanblei zuzusetzen. Alizarinroth wird am besten, wenn man bei dem bekannten Verfahren die essigsaure Thonerde durch Rhodanaluminium ersetzt. Chromorange, Catechu, Echtroth etc. können leicht auf diese Art in Pappfarben verwandelt werden. Bei Anwendung von Dampffarben wird der Gang der verschiedenen Operationen folgender sein: 1) Klotzen des Stoffes in Türkischrothöl, 2) Aufdrucken der Pappdampffarben, 3) Dämpfen, 4) Ueberdrucken des Anilinschwarz, 5) Röschen, 6) Degummiren in Kreidewasser, 7) Seifen und Chloriren. Dieses Verfahren ist seit 18 Monaten mit Erfolg bei der Prag-Smichower Kattunmanufaktur in Gebrauch. —

Balanche[1]) empfiehlt gewisse Schwefelmetalle, namentlich Schwefelzink, als Beizen in der Färberei. Obgleich der Verf. selbst seinem Verfahren keine grosse Bedeutung zumisst, ist dasselbe doch insofern interessant, als es an das Verfahren von Lauth[2]) mit Schwefel zu mordanciren, erinnert. — Seit einiger Zeit wird nach M. Reimann[3]) der Brechweinstein beim Färben mit Anilinfarben auf Baumwolle zur Befestigung des zur Fixirung der Anilinfarben verwendeten Tannins in ausgedehntem Maassstabe benutzt. Reimann regt nun die Frage an, ob dieses zu den acuten Giften (? d. Red.) gehörende Salz nicht durch ein anderes Mittel ersetzt werden könne. Er fürchtet weniger eine schädliche Wirkung des Brechweinsteins, als dass durch Sensationsnachrichten der Tagespresse seine Anwendung über kurz oder lang in Misskredit kommen wird. — G. H. E. Bering[4]) nahm ein Patent (D. R. P.) auf ein Verfahren der Darstellung eines aus Caseïn mit wolframsaurem Natron bereiteten Präparates (Glutine) als Glanz erzeugendes Mittel für Tapeten und Verdickungsmittel für Färberei- und Druckereizwecke. Der vorher möglichst durch Pressen von der oft anhängenden Flüssigkeit befreite, möglichst trockene Käsestoff (Quark), wird zu einem möglichst gleichförmigen gröblichen Pulver zerrieben, was dadurch erzielt wird, dass man ihn durch eine sogenannte Pilirmaschine, also über Walzen gehen lässt, die sich gegen einander bewegen. Hierauf wird dies Pulver mit einer Lösung von 1 Th. wolframsaurem Natron in 1 Th. Wasser angerieben, oder man lässt den mit der wolframsauren Natronlösung vermischten Käsestoff wieder über die Walzen gehen, um dadurch die

1) Balanche, Bullet. de la soc. ind. de Rouen 1878 p. 577; Muster-Zeit. 1879 Nr. 15 p. 114; Dingl. Journ. 233 p. 351.

2) Jahresbericht 1876 p. 967; 1878 p. 1056.

3) Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 10 p. 151; Chem. Zeit. 1879 Nr. 19 p. 238; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1786; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1019 p. 252.

4) G. H. E. Bering, Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 239; Berichte der österr. Gesellschaft zur Förderung der chem. Industrie 1879 Nr. 4 p. 90; Dingl. Journ. 233 p. 352; Chem. Zeit. 1879 Nr. 10 p. 109.

kleinsten Käsetheilchen möglichst zu zerdrücken. Es ist nämlich eigenthümlich, dass, sowie die Lösung mit dem ganz trockenen Käse in Berührung kommt, sofort die Reaktion beginnt und die Masse immer zäher wird. Hat man Käse erhalten, welcher noch viel Buttermilch an sich hat, so rührt man erst den Käse mit etwas Salzsäure und Wasser an, verdünnt wiederholt mit Wasser, was so lange erneuert wird, bis jede saure Reaktion verschwunden ist; dann presst man wieder ab und verfährt wie angeführt. Die kalt mit der wolframsauren Natronlösung vermischte Masse bringt man in einen Kessel, welcher in einem Wasserbade steht, setzt, wenn die Masse zu trocken war, ganz wenig Wasser noch zu derselben und lässt unter Umrühren bei nicht zu starkem Feuer schmelzen und zwar so lange, bis eine herausgenommene Probe keine unzersetzten Käsetheile mehr zeigt. Zur Verhütung der Fäulniss setzt man etwas Carbolsäure mit Nelkenöl hinzu. Nachdem die Masse gleichförmig geschmolzen, wird sie ausgegossen und wird bei dem Erkalten zu einer, je nach dem Wasserzusatz, mehr oder weniger festen Masse. Die Glutine besitzt in ihrer, in jedem Verhältniss in Wasser löslichen Eigenschaft grosses Klebevermögen, ist namentlich ein gutes Klebemittel für Papier-Etiquetten, welche auf Blech geklebt werden sollen; ebenso zum Kleben auf Glas und Porcellan. Ist die Glutine einmal getrocknet, so ist sie ziemlich widerstandsfähig gegen Wasser und giebt z. B. auch Tapeten, welche stumpf und mit Erd- oder Metallfarben bedruckt sind, einen hübschen glänzenden Ueberzug, welcher durch Zusatz von wenig Glycerin biegsamer gemacht werden kann. Im Glycerin löst sie sich ebenfalls und giebt damit eine schöne zähe Masse, welche, bei bestimmten Verhältnissen auf Papier getragen, einen biegsamen Ueberzug giebt, welcher, wenn man nach dem Trocknen durch Alaunlösung zieht, auch lederartig wird. Vermöge ihres Gehaltes an Wolframsäure giebt sie mit der Abkochung von Farbholz die verschiedensten Färbungen. Wenn man z. B. Baumwolle oder Leinen vorher durch Glutinelösung getränkt, dann getrocknet hat und nun durch Blauholzabkochung zieht, giebt sie eine violette Färbung; zieht man die mit Glutine getränkte Leinwand oder Baumwolle, nachdem man sie wieder getrocknet, durch Säuren oder Lösungen von Mineralsalzen, so erhält man waschechte Färbungen der verschiedensten Nüancen. (Sonnenschein[1]) erhielt elastische, bei 30—40° gummiartige Massen, die beim Erkalten hart und brüchig werden, indem er wolframsaures Natron mit einem Proteïnkörper zusammenbrachte und dann mit Salzsäure versetzte. Diese Verbindung wurde anfänglich statt der Gerbsäure zum sogenannten Animalisiren der Baumwolle beim Färben derselben mit Anilinfarben verwendet. Die Entstehung dieser Verbindung der Wolframsäure mit leimgebendem Gewebe konnte auch zur Herstellung von (allerdings zu hartem) Leder benutzt werden. Gelatinelösung, mit wolframsaurem Natron und etwas Salzsäure versetzt, gab ebenfalls eine beim Erwärmen plastische

1) Jahresbericht 1870 p. 685.

Masse. d. Red.) — Nach Cordillot[1]) soll man, um ein Urtheil über den Werth des Eiweisses für den Druck zu gewinnen, das Untersuchungsmuster in seinem 40fachen Gewicht Wasser zertheilen. Die unlöslich in ihm enthaltenen feinen Partikel, die beim etwaigen Filtriren durch das Sieb mit der Farbe hindurchgehen, beschmutzen die Muster und sind deswegen mehr im Eiweiss gefürchtet als die grösseren auf dem Sieb zurückbleibenden coagulirten Stücke. Nachdem die Lösung sich klar abgesetzt, bringt man eine abgemessene Quantität in ein Reagensglas und erhitzt dasselbe durch Eintauchen in allmälig zum Sieden erhitztes Wasser. Unterwirft man verschiedene Eiweissarten dieser Prüfung, so zeigt sich, dass nicht alle zur Coagulation kommen und man hat mit solchen, um ein vergleichsweises Urtheil zu gewinnen, den Versuch mit einer concentrirten Lösung von ein Theil Eiweiss auf 10 Theile Wasser zu wiederholen, denn es giebt Eiweisssorten, welche nur in Lösung von einem Theil Eiweiss auf höchstens 15 Theile Wasser zur Coagulation kommen. Je höher die Temperatur und je concentrirter die Lösung eines Eiweisses sein muss, um es zur Coagulation zu bringen, von um so geringerem Werthe ist das Produkt für den Drucker. Es ist deshalb auch wesentlich, die Temperatur zu beachten, bei der die Coagulation beginnt. Der Verf. hält von diesen Gesichtspunkten aus das russische Bluteiweiss für das überhaupt beste. Ob dies nun in der Behandlung, welche das Eiweiss erfahren oder in der Beschaffenheit des Blutes, aus dem es gewonnen wurde, begründet ist, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. — Ueber Thao (Haï-Thao, Gelose), ein neues Appreturmittel, über welches bereits Heilmann[2]) und E. Jacobsen[3]) Mittheilung machten, liegt eine grössere Arbeit von Th. Husemann[4]) vor, die auf die Wichtigkeit dieser Seealge zur Bereitung von Leim, Gelée etc. aufmerksam macht. — Emil Masing[5]) führte eine vergleichende Untersuchung der wichtigsten Sorten von arabischem Gummi aus. (Die Arbeit würde für die Technologie grössere Wichtigkeit haben, wenn der Verf. auch neben dem Aschengehalt, den viscometrischen Grad und das Verhalten derjenigen Salze und Substanzen mit in den Kreis seiner Untersuchung gezogen hätte, welche mit Gummilösung zusammengebracht, nicht gelatiniren und daher im Zeugdruck neben Gummi Anwendung finden können. Das interessante Verhalten von Borax, Gallussäure auf die verschiedenen Gummiarten ist ebenfalls noch des Studiums werth. d. Red.) — Ueber ein mineralisches Gummi macht J. Th. Way[6]) nachstehende

1) Cordillot, Bullet. de la soc. ind. de Rouen 1879 p. 113; Dingl. Journ. 233 p. 430; Chem. Industrie 1879 Nr. 10 p. 339.
2) Jahresbericht 1876 p. 937.
3) Vergl. Dingl. Journ. 220 p. 287.
4) Th. Husemann, Pharm. Handelsbl. 1879 Nr. 128; Industrie-Blätter 1879 Nr. 51 p. 461.
5) Emil Masing, Archiv der Pharm. 1879 XII Heft 3 p. 216.
6) J. Th. Way, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 1853; Chem. Centralbl. 1879 p. 416.

Mittheilungen. Dasselbe soll arabisches Gummi, Leim u. dergl. für alle Zwecke vollständig ersetzen und auch, in Verbindung mit Gyps, als Cement Verwendung finden. Es besteht aus einer Lösung von Aluminium-Phosphat in Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Der Verf. verwendet hauptsächlich Rodondophosphat, von welchem etwa 380 Pfd. mit 15 Gallons Wasser angefeuchtet werden. Dazu werden 10 Gallons Schwefelsäure von 1,6 Vol. Gewicht, mit 35 Gallons Wasser verdünnt, gesetzt. Das Ganze wird einige Stunden lang gekocht, bis die Flüssigkeit ein Volumen-Gewicht von 3,1 zeigt. Dann wird mittelst einer Needham'schen Filterpresse filtrirt. Die Lösung wird noch bis zu einer Dichtigkeit von 1,45 concentrirt. Bei dieser Concentration vermag dieselbe aber noch mehr Phosphat aufzulösen. Deshalb wird von diesem noch etwas während des Abdampfens hinzugefügt. Etwa überschüssige Säure wird durch Kalk entfernt. Um Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure anzuwenden, stellt Verf. dieselbe durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Knochenerde dar. — Einen glanzertheilenden Zusatz zur Stärke stellt L. Heidingsfeld[1]) (in Strassburg i. E.) (D. R. P.) aus 50 Grm. Wallrath, 50 Grm. arabischem Gummi, 50 Grm. Alaun, 125 Grm. Glycerin und 725 Grm. destillirtem Wasser her[2]). —

Zum Bleichen von Baumwollgarn verwendet Weber-Jaquel[3]) (in Paris) folgendes Verfahren. Die Garne in Kötzern, Spulen oder in Strähnen werden in zwei gleiche Kästen von quadratischem Querschnitt gebracht. Aus diesen wird die Luft mit einer Luftpumpe ausgesaugt und durch ein darunter befindliches Reservoir vorläufig in den einen Behälter Chlorkalklösung unterhalb oder oberhalb der Baumwolle eingelassen. Die benutzte Bleichflüssigkeit wird dann in den zweiten Kasten gelassen. Auf diese Weise sind die Bobinen etc. in kurzer Zeit von Chlorkalklösung durchdrungen. Letztere wird abgelassen und der Apparat von neuem ausgepumpt, worauf aus einem daneben stehenden Trog verdünnte Salzsäure eingelassen wird. Nach mehrmaliger Wiederholung der ganzen Operation wird die gesäuerte Baumwolle mit Wasser ausgewaschen, welches gleichfalls nach Auspumpen der Luft eingesogen wird. Wenn es erforderlich, kann die Baumwolle in demselben Apparat noch schwach gedämpft, wie auch durch Zulassen von Blauwasser vor dem Herausnehmen der Bobinen geblaut werden. Die gebleichte Baumwolle kommt in eine mit Doppelwänden versehene Trockenkammer, welche durch in horizontaler Richtung die Kammer in halber Höhe durchlaufene Heizrohre erwärmt wird. Ueber letzteren bewegen sich auf Riemen ohne Ende Holz-

1) L. Heidingsfeld, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 153; Dingl. Journ. 232 p. 288.

2) In käuflicher Glanzstärke soll zuweilen Arsen gefunden worden sein. Vergl. Industrie-Blätter 1879 Nr. 24 p. 210.

3) Weber-Jaquel, Dingl. Journ. 232 p. 476; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 397.

rahmen, und auf diese kommen die Bobinen, je nach Bedürfniss $^1/_2$ bis 2 Stunden lang. Die Entfernung der feuchten und Zuführung frischer, trockener Luft wird durch vorhandene Oeffnungen passend bewirkt. Zum Auflösen des Chlorkalks wird derselbe in eine siebartig mit Löchern versehene Blechtrommel gebracht, welche in einem Trog mechanisch rotirt. Eine Brause spritzt Wasser auf die Trommel, bis der Kasten mit Flüssigkeit gefüllt ist. Die Trommel läuft $^1/_2$ Stunde in dem Kasten. Die Flüssigkeit wird dann in eine darunter befindliche Cisterne abgelassen; durch die Brause wird frisches Wasser auf die Trommel gebracht und dies so oft wiederholt, bis aller Chlorkalk gelöst ist. Die Lösung bleibt 6 Stunden in der Cisterne stehen und wird für die Bleichoperation durch einen Hahn abgelassen. — v. Dienheim-Brochocky[1]) (in Paris) liess sich die Herstellung von Flüssigkeiten zum Entfärben und Bleichen patentiren (E. P. Nr. 2349). Zur Vermeidung der Nachtheile, die sowol das Bleichen mit gasförmigem Chlor als auch mit Chlorkalk mit sich bringt, wozu besonders eine theilweise Zerstörung der Faser durch Einwirkung der sich bildenden Chlorwasserstoffsäure zu rechnen ist, wendet der Erfinder eine Chlorozon genannte wässerige Lösung an, welche hauptsächlich aus einem alkalischen Chlorat oder Chlorid besteht, nebst einer geeigneten Menge überchloriger Säure. Diese letztere wirkt in Gegenwart des zu bleichenden Körpers unmittelbar auf den Wasserstoff des Farbstoffes, und zwar mittelst ihrer beiden Elemente Chlor und nascirendem Sauerstoff oder Ozon. Das Chlor bildet mit dem Wasserstoff des Farbstoffes Chlorwasserstoffsäure, welche, ohne auf die Faser einzuwirken, sich mit der alkalischen Base der Lösung verbindet und eine neue Menge Sauerstoff frei macht, welcher wieder auf den Farbstoff einwirkt etc.[2]) — Zum Bleichen von Jute liess sich Bidtel[3]) (in Cölln bei Meissen) folgendes Verfahren patentiren (D. R. P.). Die Jute wird 2—3 Stunden lang in Natronlauge oder Kalkmilch ausgekocht, dann ausgewaschen, eine Stunde lang mit einem schwachen Säurebade behandelt und endlich sorgfältig in Wasser ausgewaschen. Hierauf wird sie 12 Stunden lang einem Bad von Anilin ausgesetzt, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, nach nochmaligem Auswaschen in Wasser mit einer Lösung von mangansaurem Natron in schwefelsaurer Magnesia oder Chlormagnesium versetzt, $^1/_2$ Stunde lang behandelt, dann wieder ausgewaschen, einige Minuten lang mit einer Lösung von Natriumthiosulfat und schliesslich mit verdünnter Säure behandelt. Die Behandlung mit schwefelsaurem Natron und verdünnter Salzsäure wird so oft wiederholt, bis das ausgeschiedene Manganhyperoxyd vollständig gelöst ist. Ist nach Beendigung dieses Processes die Jute noch nicht genügend weiss, so wiederholt man die Manipulation von der Behandlung mit schwefelsaurem Anilin

1) Dienheim-Brochocky, Chem. Zeit. 1879 Nr. 28 p. 383.
2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 404.
3) Bidtel, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 279.

an [1]). — Gebauer und Stegmeyer [2]) liessen sich eine Maschine zum Bleichen leinener und baumwollener Gewebe patentiren (D. R. P. Nr. 492). — Selbstentzündung von schwarzgefärbter Seide [3]). Es ist zu wiederholten Malen beim Hauptzollamte in Wien der Fall vorgekommen, dass schwarzgefärbte Seide, welche im feuchten Zustande dicht verpackt war, sich selbst entzündet hat. Das österreichische Handelsministerium fordert deshalb die bei dieser Angelegenheit interessirten Industriellen und Kaufleute auf, bei ihren Seidelieferanten in Frankreich, Italien und der Schweiz auf leichte Verpackung und vollkommene Trocknung der zu versendenden schwarzgefärbten Seidensträhne zu dringen, unter gleichzeitiger Erinnerung der Verordnung vom vergangenen Jahre, nach welcher die hochbeschwerten Cordonnet-, Souple- und Chappeseiden sowie *Bourre de soie* in Strängen nur in Kisten zum Transport zugelassen werden. Bei Kisten von mehr als 12 Centim. innerer Höhe müssen die darin befindlichen einzelnen Lagen Seide durch 2 Centim. hohe Hohlräume von einander getrennt sein. Diese werden durch je 2 Centim. von einander entfernte quadratische Latten (von 2 Centim. Seite) gebildet, welche an ihren Enden durch zwei dünne Querleisten verbunden sind. In den Seitenwänden der Kisten sind mindestens 1 Centim. breite Löcher anzubringen, welche auf die Hohlräume zwischen den Latten gehen, so dass man mit einer Stange durch die Kisten hindurchfahren kann.. Damit die Kistenlöcher nicht verdeckt und dadurch unwirksam werden können, sind aussen an dem Rande jeder Seite 2 Leisten aufgenagelt. Wird Seide zum Transport aufgegeben ohne nähere Angabe der Sorte, so wird sie ohne weiteres als schwarzgefärbte Seide und zwar von oben bezeichneter Gattung behandelt und nur in der für diese angegebenen Verpackung befördert. — Bracewell [4]) construirte einen Hochdruck-Bleichkessel. — Cordillot und Mather [5]) liessen sich einen Dampfapparat für *ununterbrochenen Betrieb* in England und Frankreich patentiren. — Zum Nachätzen der Walzen für Zeugdruckerei hat Jos. Dépierre [6]) (in Rouen) statt des gewöhnlichen Verfahrens mit Salpetersäure mit sehr gutem Erfolg das von L. Erckmann [7]) vorgeschlagene verwendet; es wird danach eine Flüssigkeit benutzt, die durch Lösen von 150 Grm. doppeltchromsaurem Kali in 800 Grm. Wasser und Zusatz von 368 Cubikcentim. Schwefelsäure von 66° B. (Erckmann gab „200 Cubikcentim. englische Schwefelsäure" an) erhalten wird. —

---

1) Das Wesentliche des Verfahrens ist, wie es scheint, eine Bleiche nach Tessié du Motay's Princip (Jahresbericht 1867 p. 652) mit darauf folgender Bleiche mit schwefliger Säure. Die Red.

2) Gebauer und Stegmeyer, Dingl. Journ. 233 p. 34.

3) Jahresbericht 1869 p. 550; 1872 p. 704.

4) Bracewell, Dingl. Journ. 233 p. 368.

5) Cordillot und Mather, Dingl. Journ. 224 p. 542.

6) Jos. Dépierre, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 371.

7) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 54.

Literatur.

1) Grandhomme, Die Theerfarben-Fabriken der Herren Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. Main in sanitärer und socialer Beziehung. Berlin 1880. Gedruckt bei Schumacher.

In der vorliegenden Abhandlung (ein Separatabdruck aus Eulenberg's Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medicin und öffentl. Sanitätswesen) schildert der Verf. die Entstehung und die gegenwärtige Ausdehnung der weltberühmten Farbenwerke in Höchst a/M., die dort erzeugten Produkte und die dazu erforderlichen Rohstoffe und deren Einfluss auf die Gesundheit der Arbeiter und die Umgebung der Fabrik; hieran schliesst sich eine Beschreibung der Einrichtungen, welche zu Gunsten der Arbeiter, sowol der gesunden, wie der erkrankten und invaliden, getroffen wurden, und endlich eine Zusammenstellung und Besprechung der in den letzten fünf Jahren in den verschiedenen Abtheilungen der Fabriken beobachteten Erkrankungen. Referent nimmt keinen Augenblick Anstand, die vorliegende Arbeit als eine Musterleistung auf dem Gebiete der gewerblichen Hygiene zu bezeichnen; zu gleicher Zeit entrollt sie uns auch das erfreulichste Bild von der Fürsorge hervorragender deutscher Arbeitgeber für das Wohl ihrer Untergebenen. *βδ.*

2) The Textile Colourist. Vol. I. 1879. Philadelphia.

3) M. Reimann's Färber-Zeitung. Organ für Färberei, Druckerei, Bleicherei, Appretur etc. Redakteur und Herausgeber Dr. M. Reimann. Berlin. Zehnter Jahrgang. 1879.

4) Muster-Zeitung für Färbererei, Bleicherei, Druckerei, Appretur etc. 28. Jahrgang. Verlag und redaktionelle Verantwortlichkeit: Gustav Weigel, Leipzig 1879.

5) Die Entwickelung der Färberei, Druckerei und Bleicherei von A. Kielmeyer (Vom Verf. gewidmet zum 50jährigen Jubiläum des k. Polytechnikums in Stuttgart), Augsburg 1879. J. G. Cotta.

Eine überaus fleissige und beachtenswerthe Arbeit, einen wichtigen Beitrag zur Geschichte der tinctorialen Gewerbe bildend. Sie ist ein Sonderabdruck aus Dingl. polyt. Journal 1879 Bd. 234 p. 62, 144, 226, 324, 411 und 477.

6) F. Reverdin und F. Nölting, Ueber die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge. Genf 1880. H. Georg's Universitäts-Buchhandlung.

Tinte und Aehnliches.

A. Joly[1]) (in Ixelles) liess sich alkalische Tinten, die Stahlfedern nicht angreifen, patentiren (Belg. P. Nr. 42374). Er setzt der Tinte alkalisch reagirende Körper, wie freie Alkalien, Carbonate, Borate oder Phosphate zu (wodurch allerdings die Farbe der Tinte und andere Eigenschaften derselben Schaden leiden werden. d. Red.). —

1) A. Joly, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 209.



Farbstifte, welche auf Glas, Porcellan, Metall etc. schreiben, stellt die A. W. Faber'sche Fabrik [1]) (in Stein bei Nürnberg) in folgender Weise her (D. R. P.). 1) Schwarzstifte aus 10 Th. feinstem Kienruss, 40 Th. weissem Wachs und 10 Th. Talg; 2) Weissstifte aus 40 Th. Kremserweiss, 20 Th. weissem Wachs und 10 Th. Talg; 3) hellblaue Stifte aus 10 Th. Preussischblau, 20 Th. weissem Wachs und 10 Th. Talg; 4) dunkelblaue Stifte aus 15 Th. Preussischblau, 5 Th. arabischem Gummi und 10 Th. Talg; 5) Gelbstifte aus 10 Th. Chromgelb, 20 Th. Wachs und 10 Th. Talg. Die Farben werden mit den Fettmassen in warmem Zustande zusammengebracht, fein abgerieben, an der Luft derart getrocknet, dass sie mittelst einer hydraulischen Presse nach Art der Bleistifte in runde Stäbchen zu pressen sind, nach dem Pressen weiter an der Luft getrocknet und wenn sie die richtige Consistenz erlangt haben, in das Holz eingeleimt. — Schwarze Tintenstifte. Diese Stifte [2]) sind nicht mit den älteren Anilin-Tintenstiften [3]) zu verwechseln. Sie schreiben im Gegensatze zu denselben mit sehr schwarzer Farbe, auch lässt sich die Schrift in der gewöhnlichen Copirpresse leicht copiren. Die Herstellung dieser Tintenstifte beruht auf der Anwendung von Chromnitrat, welches man zunächst folgendermaassen bereitet. Man fällt eine heisse Lösung von Chromalaun mit Natriumcarbonat, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn aus. Zu diesem Niederschlag setzt man soviel verdünnte Salpetersäure, dass er bis auf einen kleinen Rest aufgelöst wird. Der Rest ist nothwendig, weil seine Gegenwart die Anwesenheit freier Säure verhindert, welche der Lösung eine schmutzig rothe Farbe ertheilen würde. Von diesem Chromnitrat setzt man einer Blauholzabkochung so lange kleine Quantitäten zu, bis der zuerst gebildete bronzefarbige Niederschlag sich mit tiefblauer Farbe wieder löst. Diese Lösung wird alsdann im Wasserbade zur Syrupsdicke eingedampft und dann mit einem wohldurchkneteten Thon im Verhältniss von 1 Theil Thon zu drei Theilen Extrakt versetzt. Die nöthige Consistenz kann durch Zusatz von etwas Tragant bewirkt werden. Das Chromsalz muss durchaus in dem richtigen Verhältniss verwendet werden; zu viel giebt der Schrift ein schlechtes Ansehen; zu wenig macht die schwarze Substanz zu wenig löslich. Andere Chromsalze sind nicht verwendbar, da sie krystallisiren würden, wodurch sich die Schrift leicht verwischt. Oxalsäure und kaustische Alkalien greifen die Schrift nicht an; verdünnte Salpetersäure röthet die Schriftzüge zwar, zerstört sie aber nicht. — Umdruckverfahren. Auf der Berliner Gewerbe-Ausstellung des Jahres 1879 waren Proben eines von R. Jacobsen [4]) (in Berlin) erfundenen neuen Umdruckverfahrens ausgestellt, welches

1) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 69.

2) Reimann's Färber-Zeit. 1879 Nr. 47 p. 469.

3) Vergl. Jahresbericht 1874 p. 909, 919; 1875 p. 996; 1876 p. 1063 und 1064.

4) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 331; Mittheil. aus dem bayer. Gewerbemuseum in Nürnberg 1879 Nr. 18 p. 70.

als eine ganz wesentliche Verbesserung des ursprünglich von R. Jacobsen erfundenen Verfahrens, Anilintintenschrift auf Buchdruckerwalzenmasse (dem bekannten Gemenge von Glycerin und Leim) zu übertragen und von diesem Negativ Abdrücke zu machen, anzusehen ist. Bei diesem letztern Verfahren ist es der Ueberschuss an Farbmaterial, welcher die Schrift liefert, jeder neue Abzug wird daher schwächer; bei dem neuen Verfahren, das als Collographie bezeichnet wird, wird dagegen die erhaltene negative Schrift mit Buchdruckerschwärze eingewalzt und alsdann ohne Anwendung einer Presse davon die Abdrücke genommen. Als negative Platte wird entweder eine besondere Masse, oder besonders präparirtes Papier, präparirte Leinwand etc. verwendet, als Tinte wird eine eigenartige Campechetinte benutzt. Mit der Tinte schreibt man auf gewöhnliches Papier, die Schrift wird durch einfaches Auflegen auf die präparirte Masse copirt, das Negativ wird mittelst Walze und Fettfarbe eingeschwärzt und durch blosses Auflegen eines Papieres, das mit dem Falzbein glatt gestrichen wird, erhält man einen saubern Abzug. Man kann auf diese Weise von einem Negativ 100 Abzüge und darüber erhalten, die alle gleich tief in der Schwärze sind. Da sie wirkliche Erzeugnisse des Druckes sind, geniessen sie auch das für Drucksachen ermässigte Streifbandporto, was für die durch den Hektographen etc.[1]) erzeugten Copien bekanntlich nicht gilt. Vor den Anilinfarben-Copien besitzen die collographischen Copien noch den wesentlichen Vortheil, documentarischen Werth zu besitzen, da sie nicht, wie die Anilincopien, im Lichte verbleichen, auch nicht wie diese durch Spiritus auszuwaschen sind. Das neue Verfahren wird sich auch besonders dazu eignen, runde Gegenstände von Metall, Glas etc. direkt bedrucken zu können. (Probe-Abzüge sind durch Dr. Jacobsen's Fabrik, Berlin N., Chausseestrasse 40, zu beziehen.) —

Fabrikation von Cellulose, Holzstoff, Papier und Celluloïd.

Al. Mitscherlich[2]) will Cellulose aus dem Holz mittelst Calciumbisulfates darstellen. — A. Girard[3]) macht weitere Mittheilungen über die Bildung der Hydrocellulose. Diese Verbindung, welche Verf. durch Einwirkung wässeriger Säuren auf

1) Ueber Hektographie siehe Kwaysser, Dingl. Journ. 233 p. 88; Industrie-Blätter 1879 Nr. 27 p. 243; über Chromographie und Hektographie Wartha, Chem. Centralbl. 1879 p. 410; ferner Deutsche Industriezeit. 1879 p. 243; Industrie-Blätter 1879 Nr. 21 p. 178; Hess. Gewerbebl. 1879 Nr. 21 p. 161; über Gelatinographie vergl. Sand, Industrie-Blätter 1879 Nr. 26 p. 223.

2) Al. Mitscherlich, Chem. Zeit. 1879 5. Jan.; Chem. Centralbl. 1878 p. 543.

3) A. Girard, Compt. rend. LXXXVIII p. 1322; Monit. scientif. 1879 Nr. 453 p. 958; Zeitschrift f. das ges. Brauwesen 1879 Nr. 15 p. 413; Chem. Centralbl. 1879 p. 531.

Cellulose erhielt [1]), entsteht auch durch gasförmige Säuren. Wenn man irgend eine cellulosehaltige Substanz, z. B. Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute, Stroh, Hollundermark etc. mit nicht getrocknetem Salzsäuregas behandelt, so wird die Substanz nach kürzerer oder längerer Zeit zerreiblich und nimmt alle Eigenschaften der Hydrocellulose an. Einige der genannten Stoffe, z. B. Baumwolle, erleiden diese Veränderung so rasch, dass sich diese als Vorlesungsversuch zeigen lässt. Jod-, Brom- und Fluorwasserstoff geben dasselbe Resultat. Auch die bei gewöhnlicher Temperatur, resp. bei gelindem Erwärmen abgegebenen Dämpfe der Salpeter- und Schwefelsäure bringen die Umwandlung hervor, überhaupt verhalten sich unter den Mineralsäuren nur Schwefelwasserstoff und schweflige Säure indifferent. Dass die Bildung der Hydrocellulose in der That auf einer Hydratation beruht, konnte durch vergleichende Versuche dargethan werden, indem bei Anwendung vollkommen trocknem Chlorwasserstoffgas und getrockneter Baumwolle selbst nach Tage langer Einwirkung eine Veränderung nicht erfolgte, wogegen bei einem andern Versuche mit feuchtem Chlorwasserstoffgas die Umwandlung in kürzester Zeit eintrat. — Zur Verarbeitung von Holzabfällen, Lohe etc. zu Holzzeugmasse verwendet W. Kapp [2]) (in Bork a. d. Lippe) (D. R. P.) einen Schleifstein mit horizontaler Achse, über dem sich ein eigenthümlicher Presskasten mit Kolben befindet. In diesen Kasten wird die zu zerfasernde Masse unter den Kolben eingebracht, wobei der Kolben mittelst eines Handrades und zweier an ihm sitzenden Zahnstangen aufgehoben und durch ein Sperrrad festgestellt wird. Wird das Sperrrad gelöst, so wird der Kolben durch ein Gegengewicht niedergezogen. Die unteren Ränder des Presskastens dürfen den Stein nicht berühren, aber der Raum zwischen beiden muss möglichst klein sein. Sobald sich dieser Zwischenraum durch Verschleiss des Steines im geringsten erweitert, giebt man dem Kasten, auch während die Maschine im Betrieb ist, mittelst Stellschrauben seine richtige Stellung. Um das seitliche Durchrutschen von Spänen zu vermeiden, sind Holzklötze angebracht, in die sich der Stein genau einschleifen kann. Während bei gewöhnlichen Schleifapparaten die Benutzung von groben harten Steinen ausgeschlossen ist, da dieselben einen starren splittrigen Stoff ergeben, ist bei der Kapp'schen Maschine ein solcher Stein sehr vortheilhaft zu verwenden, da der Zerfaserungsprocess insofern ein anderer ist, als man es mit einer schon theilweise zerkleinerten Masse zu thun hat, die grösstentheils der Länge nach geschliffen wird, was eine viel feinere Faser erzeugt. Der Stein muss eine Umfangsgeschwindigkeit von etwa 500 Meter pro Minute haben. Das erforderliche Wasser wird durch ein Rohr wie bei einem gewöhnlichen Holzschleifer zugeführt. — Wenn das Holz bei der Holzstofffabrikation ohne vorherige Beseitigung der Harzstoffe auf den Schleifapparat ge-

1) Jahresbericht 1876 p. 1066.
2) W. Kapp, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 118.

bracht wird, so erhält man einen kurzfaserigen Stoff, der nur mit bedeutendem Zusatz von Hadern zu Papier verarbeitet werden kann. Es gelingt zwar, den Harzstoff durch 8 bis 10stündiges Dämpfen zu entfernen und so einen langfaserigen Holzstoff zu erzeugen; derselbe nimmt aber dadurch eine so dunkle braune Färbung an, dass er nur zu ordinären oder zu dunkel gefärbten Papieren verarbeitet werden kann. Alle Versuche, diesen braunen Holzstoff zu entfärben, scheiterten entweder daran, dass die Faser an Haltbarkeit verlor oder dass der Stoff zu theuer wurde. H. Kaempe[1]) (in Pöhla bei Schwarzenberg, Sachsen) hat nun nach vielfachen Versuchen folgendes Verfahren gefunden (D. R. P.), um dem Holz die Harztheile zu entziehen, ohne dass sich dasselbe dabei braun färbt. Das Holz wird, rein geschält, in einem liegenden Kocher 1—2 Stunden lang Dampf von 4—5 Atmosphären ausgesetzt, worauf der Dampf nach oben und unten schnell abgelassen und sofort aus einem Vorwärmer heisses Wasser aufgegeben und unter einem Druck von 4—5 Atmosphären 8 Stunden lang durch Dampf gekocht wird. Nach dieser Zeit wird das Wasser schnell abgelassen, nochmals heisses Wasser aufgefüllt und bis zur Abkühlung stehen gelassen. Nach Beseitigung des Wassers wird der vordere Boden des Kochers abgeschraubt und das Holz aus demselben entfernt. Das so vorgerichtete Holz giebt einen langfaserigen festen Holzstoff von heller Farbe. (Auf einen ähnlichen Weg zum Bleichen von Holzstoff hat übrigens Cl. Winckler schon 1869[2]) hingedeutet. Es wäre die Erörterung der Frage wünschenswerth, ob bei der Erhitzung des nassen Holzbreies im geschlossenen Raum nicht ein vollständiges Verdrängen des Saftes und des Harzes stattfindet; es erscheint dieser Versuch um so wichtiger, als er gleichzeitig darüber Aufschluss geben würde, ob unter den angedeuteten Verhältnissen nicht etwa auch eine Extraktion des Holzfarbstoffes stattfindet.) —

Ein Verfahren, um Papier derartig zu präpariren, dass es beim Befeuchten die Farbe verändert, liessen sich Th. & W. Kramer[3]) (in Freiburg i. B.) patentiren (D. R. P. Nr. 3148). Das Wesentliche des Patentes besteht in der Anwendung gewisser chemischer Stoffe zur Erzeugung von Farben oder Farbenwechsel, wenn Wasser mit denselben in Berührung gebracht wird. Sie soll folgenden Zwecken dienen: 1) Bei Briefumschlägen mit Klebverschluss und bei klebbaren Verschlussetiquetten die unbefugte Oeffnung ersterer oder die Abnahme letzterer ersichtlich zu machen, wenn der Klebstoff mittelst Wasser gelöst wurde. 2) Bei Postkarten, offenen Circularen etc. die Schrift erst für Empfänger leserlich zu machen, durch Bestreichen mit Wasser. 3) Bei Papier überhaupt mit gewöhnlichem Wasser sofort eine leserliche Schrift zu schreiben oder sichtbare Zeichen zu machen. Man erreicht diese Zwecke durch Anwendung eines chemischen Präparates, sowie mehrerer chemischer

1) H. Kaempe, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 285.
2) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 650.
3) Th. und W. Kramer, Chem. Zeit. 1879 Nr. 10 p. 113.

Stoffe, die separat angebracht werden. Man verwendet z. B. als eine chemische Composition folgende Stoffe: Ferrosulfat (krystallisirt) 140 Theile, Tannin 600 Theile. Beide Stoffe werden für sich getrocknet, das Ferrosulfat so, dass alles Krystallwasser entfernt wird. Die zwei Substanzen werden getrennt, fein gepulvert und gut gemischt. Die Mischung wird dann durch Zusatz von wasserfreiem Ligroin zu einem dünnen Teich angemacht und dann nochmals verrieben. Nun wird noch etwas Ligroin, eine kleine Menge irgend eines Firnisses und einer Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Durch den Firniss und den Kautschuk wird es möglich gemacht, das Pulver dauernd auf dem Papier zu befestigen und dessen Eigenschaften zu erhalten. Die so erhaltene dicke Flüssigkeit kann mittelst eines Pinsels oder wie Tinte mit einer Feder oder mittelst Abdruck durch einen Stempel auf das Papier gebracht werden. — Daniel Felton[1]) (in Manchester) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 3467) auf ein Verfahren, um Papier und andere Produkte aus Holzstoff mittelst einer Mischung von Zink- oder Cadmiumchlorür bezw. -sulfat mit Ammoniakwasser dicht zu machen. Die Lösung besteht aus 3 Th. krystallisirtem Zinksulfat oder 3 Th. Zinkchlorürlösung und aus 2 Th. Ammoniak von 0,875 spec. Gewicht. Das Papier, das Gewebe oder der sonst zu behandelnde Stoff wird in eine mit Blei bekleidete Cisterne geführt, welche mit einem Walzensystem versehen ist, das den Durchgang mit veränderlicher Geschwindigkeit von 25 bis 35 Millim. pro Minute gestattet, je nach der grösseren oder geringeren Dicke des zu behandelnden Gegenstandes, welcher vollständig mit den undurchdringlich machenden Substanzen gesättigt wird. Das getränkte Papier wird zwischen Cylindern von der überschüssigen Flüssigkeit befreit und getrocknet. — In Wilmington (Delaware, U. S.) wird schon seit einiger Zeit in grossem Maassstabe unter dem Namen vulkanisirte Faser *(vulcanized fibre)* ein Stoff fabricirt, der zum Ersatz von Kautschuk etc. dient. Nach den Angaben, welche E. Savery[2]) in Wilmington über das ihm patentirte Verfahren (D. R. P.) zur Darstellung von vulkanisirter Faser macht, hat man es hier mit einer Art vegetabilischen Pergaments zu thun[3]). Zur Darstellung dieses Stoffes wird Papier oder Papierstoff (eventuell Pflanzenfaser jeder Art) mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink von 65 bis 75° B. behandelt; statt Chlorzink können auch die Chlorverbindungen von Zinn, Calcium, Magnesium, Aluminium verwendet werden. Nach dieser Behandlung muss das Papier mit reinem Wasser gewaschen werden, bis es von überschüssigen Chemikalien frei ist. Da man etwa 4 Kilogrm. concentrirte Chlorzinklösung auf je 1 Kilogrm. Papier braucht, so wäre das Verfahren für praktische Zwecke zu kostspielig, wenn das Chlorzink nicht wieder verwerthet

---

1) Daniel Felton, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 396; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 55; Chem. Zeit. 1879 Nr. 10 p. 114.

2) Savery, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 95; Industrie-Blätter 1879 Nr. 38 p. 345.

3) Jahresbericht 1878 p. 1161.

würde, was in folgender Art geschieht. Das Waschwasser wird so lange zum Waschen des mit Chlorzink behandelten Papiers benutzt, bis es eine Concentration von etwa 30 bis 40° B. erreicht. Dann fällt man durch kohlensaures Natron alles Zink als Zinkcarbonat. Der Verkaufspreis des letzteren deckt die Kosten der Chlorzinklösung. Man kann jedoch aus dem kohlensauren Zinkoxyd durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure wieder Chlorzink bilden und dies wie vorher benutzen. Die so erhaltenen Papierstoffe schwellen in der Feuchtigkeit an, und zwar manchmal so sehr, dass sie dadurch werthlos würden, wenn sie nicht dadurch wasserdicht gemacht werden könnten, dass man sie 24 bis 48 Stunden lang der Einwirkung eines Bades von concentrirter Salpetersäure aussetzt und sie dann gründlich mit Wasser auswäscht. Die erforderliche Zeit der Einwirkung richtet sich nach der Dicke des behandelten Gegenstandes und dauert um so länger, je langsamer derselbe von der Säure durchdrungen wird, d. h. je dicker er ist. Da es schwierig ist, Salpetersäure von der erforderlichen Stärke zu beschaffen, so ist eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure vorzuziehen, deren Mischungsverhältniss von der Stärke der Säuren abhängt. Die Nothwendigkeit, die Gegenstände wasserdicht zu machen, führte auf den Gedanken, die vulkanisirte Faser durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, d. h. durch verbessertes Pergamentiren herzustellen. Da die aus vulkanisirten Fasern erzeugten Gegenstände meist sehr dick sind und häufig aus mehreren oder vielen Lagen von Papier oder Papierstoff bestehen, so konnte die bisherige Art des Pergamentirens nicht benutzt werden, da es noch nicht gelungen ist, viele Lagen von Papier zu einer einzigen untrennbaren Masse zu vereinen. (Der Fabrikant von Pergamentpapier, A. Eckstein in Wien, pergamentirt schon seit längerer Zeit drei und mehr Papierbahnen aufeinander) [1]). Der einzige Zeitpunkt während des gewöhnlichen Pergamentirens, wo mehrere einzelne Papierblätter oder Bahnen aneinander haften und sich zu einer festen Masse verbinden können, ist der, in welchem die Oberflächen eben in Pergament verwandelt sind und rasch aus der Säure genommen und gewaschen werden müssen, weil sie durch längeres Verweilen in der Säure carbonisirt und zerstört würden. Eine feste Vereinigung verschiedener Papierbahnen in diesem Augenblicke wäre nur dadurch zu erzielen, dass man sie aufeinander liegend einem starken Druck, wie z. B. dem eines Walzwerkes, aussetzen könnte. Dies ist aber bei dem bisherigen Verfahren nicht möglich, weil die dazu erforderliche Zeit zur Zerstörung des Papiers durch die Säure genügen würde. Es musste daher nach Stoffen gesucht werden, durch deren Zufügung die Einwirkung des Säurebades so beeinflusst oder verzögert würde, dass man Zeit genug hätte, die Papierbogen oder Papierstoffe während der Zeit, wo sie am besten aneinander haften, zu einer Masse zusammenzuwalzen oder zu formen. Um dies zu erreichen, wird folgendermaassen verfahren: In ein

1) Jahresbericht 1877 p. 979.

Bad von englischer Schwefelsäure wird metallisches Zink im Verhältniss von etwa 1 Gewichtstheil Zink auf 32 Gewichtstheile Säure gegeben und stehen gelassen, bis die Säure so viel Zink als möglich aufgenommen hat. Wenn die Flüssigkeit abgekühlt ist, wird Dextrin im Verhältniss von etwa 1 Gewichtstheil auf 4 Gewichtstheile der Lösung zugefügt. Dies beeinflusst die Wirkung des Bades; ein Blatt Papier etc. wird nach dem Verweilen in dem Bad nicht sofort von der Säure (natürlich, weil der grösste Theil der Säure als Zinksulfat vorhanden ist. d. Red.) zerstört, behält vielmehr eine beträchtliche Zeit lang seine Adhäsionskraft oder Klebfähigkeit, nachdem es aus dem Bade genommen ist. Dadurch gewinnt man so viel Zeit als nöthig ist, um aus zwei oder mehr Papierbahnen eine Pappe zu bilden oder die behandelte Stoffmasse beliebig zu formen. Wenn dies geschehen ist, wird der Stoff durch ein Bad von gewöhnlichem Kochsalz und Wasser geführt. Alle Arten vegetabilischer Fasern oder Gewebe können so behandelt werden, Papier und Papierstoffe jeder Art, Baumwolle und alle daraus angefertigten Gegenstände und Stoffe. Wenn sie in genügendem Grade behandelt und zusammengewalzt sind, ergeben sie Ersatz für Lederriemen. Um besonders dicke Pappen herzustellen, walzt man sie zuerst in gewohnter Weise zusammen und verbindet zwei oder mehr solcher Massen, indem man die beschriebene Pergamentirflüssigkeit auf die beiden Flächen streicht, die aneinander haften sollen, diese dadurch mit einander verbindet und dann abwäscht, wie vorher beschrieben. Um die Erzeugnisse wasserdicht zu machen, fügt man dem Säurebad etwas Kaliumnitrat zu. Mittelst beider Verfahren kann man Erzeugnisse von beliebiger Qualität herstellen, harte, weiche, biegsame oder plastische. Beispielsweise werden als Erzeugnisse angeführt: Unterlagsscheiben, Riemen, Schläuche, Koffer, Dachbedeckung, Figuren, Ornamente, Möbel, Hausgeräthe etc. —

G. Lunge[1]) unterzog die Art der Wirksamkeit einiger als Antichlor verwendeten Verbindungen einer kritischen Besprechung. Das besonders von Fordos und Gélis[2]) als Antichlor empfohlene Natriumthiosulfat soll nach diesen Chemikern durch Chlor direkt in Sulfat übergehen 1) $Na_2S_2O_3 + 8Cl + 5H_2O = Na_2SO_4 + SO_4H_2 + 8HCl$ und soll 1 Kilogrm. des Salzes 1144 Grm. Chlor binden, während schwefligsaure Salze nur 1 Aequivalent Chlor auf 1 Aequ. schweflige Säure binden. 2) $Na_2SO_3 + 2\,Cl + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl$. Die in beiden Fällen entstehende freie Säure ist unbedingt auszuwaschen. Man hat dem Thiosulfat jedoch vorgeworfen, dass sich bei seiner Anwendung Schwefel im Papier niederschlage, der ein nachheriges Gelbwerden oder sogar Brüchigwerden des Papiers veranlasst. Diese

1) G. Lunge, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 404; Papier-Zeit. 1879 Nr. 11 p. 202; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 88; Industrie-Blätter 1879 Nr. 21 p. 177; Dingl. Journ. 232 p. 287; Monit. scientif. 1879 Nr. 450 p. 673; Chemic. News 1879 XL Nr. 1028 p. 66.

2) Jahresbericht 1859 p. 570. (Dambreville empfahl zuerst das Thiosulfat als Antichlor.)

Schwefelabscheidung kann entweder durch Einwirkung der nach Gleichung 1 frei werdenden Säure auf überschüssiges Thiosulfat oder soll auch, wie neuerdings behauptet wurde, direkt durch Einwirkung des Chlors stattfinden nach der Gleichung 3) $Na_2S_2O_3 + 2Cl + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl + S$. Die Behauptung, dass der in der Papiermasse fein vertheilte Schwefel sich an der Luft allmälig zu schwefliger Säure und dann zu Schwefelsäure oxydire, sei noch nicht bewiesen, ebensowenig ob bei richtiger Anwendung des Thiosulfates d. h. bei vorherigem Auswaschen der beim Bleichen entstandenen freien Säure und einer zur Entfernung des Chlors gerade zureichenden Menge Thiosulfat (eine Probe des Halbzeuges darf mit einer Jodkalium enthaltenen Stärkelösung keine Blaufärbung mehr erzeugen) und Wiederauswaschen der neu entstandenen Säure, überhaupt Schwefel abgeschieden wird. Viele Fälle von Gelb- oder Kurzwerden des Papierstoffes, die man auf Rechnung des freien Chlors oder ausgeschiedenen Schwefels setze, seien der nicht vollständig ausgewaschenen freien Säure zuzuschreiben. Diese freie Säure löst aus den Maschinentheilen Eisen auf und bildet Eisensalze, welche manchmal schon beim Trocknen, aber namentlich beim späteren Lagern das Papier brüchig machen, ihm einen gelblichen Ton geben oder auch durch lokale Anhäufung gelbe oder braune Flecken verursachen. Bezüglich der quantitativen Wirkung des Antichlors würde Thiosulfat nach Gleichung 1) 1144 Grm. Chlor, nach Gleichung 3) dagegen nur 286 Grm. Chlor binden. Es ist jedoch noch der Fall möglich, dass das Chlor analog dem Jod aus dem Thiosulfat Tetrathionat bilde, in welchem Falle nur 143 Grm. Chlor von 1 Kilogrm. des Salzes gebunden würde. Von 1 Kilogrm. reinem, trocknen Natriumbisulfit, wie es im Handel allerdings wol kaum vorkommen dürfte, werden jedoch 281 Kilogrm. Chlor gebunden. Nach Versuchen des Verf.'s ist die Wirkung des Chlors auf Thiosulfat eine complicirte, von Verdünnungsverhältnissen, Temperatur etc. abhängige Abscheidung von Schwefel kann nur unter Umständen stattfinden, aber bei Concentrationen und Temperaturen, wie sie bei Behandlung des Papierstoffs sicher nicht vorkommen. Es wird aber unter keinen Umständen der geringste oben angegebene Betrag erreicht, sondern im Mittel nur 110 Grm. Chlor pro Kilogrm. Thiosulfat gebunden. Eine entsprechende Preisdifferenz zwischen Thiosulfat und Bisulfit sei daher vollkommen berechtigt. Das gleichfalls als Antichlor von J. Kolb [1]) empfohlene **Ammoniak** soll bei vollständiger Säurebindung und ohne Schwefelabscheidung mit dem Chlor unter Stickstoffentwickelung unschädlichen Salmiak bilden nach der Gleichung $4NH_3 + 3Cl = N + 3NH_4Cl$. Danach wäre 1 Th. Ammoniak auf 1,56 Th. Chlor erforderlich. Nach Versuchen des Verf.'s ist jedoch die Zersetzung eine complicirtere; man muss 2—3 mal soviel Ammoniak verwenden, als obige Gleichung erfordert. Die Zersetzung geht selbst bei mehrstündiger Einwirkung nicht in der Kälte, sondern erst bei eini-

1) Jahresbericht 1868 p. 273.

gem Kochen vor sich, und zugleich entwickelt sich ein unerträglicher, die Augen heftig zu Thränen reizender Geruch, welche beide Umstände die Anwendung des Ammoniaks als Antichlor unthunlich erscheinen lassen. — (Gélis[1]) vertheidigt die Anwendung des Thiosulfates als Antichlor und die Richtigkeit der von ihm angegebenen Reaktionen gegen Lunge, dessen Arbeit jedoch, wie uns däucht, von Gélis ganz irrig aufgefasst worden ist[2]). d. Red.) —

G. Lunge[3]) äusserte sich ferner über die Harzleimung des Papieres, welche technologischerseits bis auf Wurster's Arbeit[4]) die ihrer Wichtigkeit gebührende Beachtung nicht gefunden hatte. Ohne an Wurster's Verdienste rühren zu wollen, glaubt Verf. doch dem Ersuchen G. Conradin's aus Chur, entsprechen zu sollen, es zu bezeugen, dass derselbe schon vor Erscheinen der ersten Arbeit von Wurster die wahre Theorie der Harzleimung nicht nur erkannt, sondern auch praktisch durchgeführt hat. Die Wurster'sche Theorie ist bekanntlich die, dass die vegetabilische Leimung des Papieres nicht, wie man früher allgemein annahm, auf einer Fällung von harzsaurer Thonerde, sondern auf derjenigen von freiem Harze beruhe. Die Gründe für diese Theorie, welche Wurster anführt, sind bis jetzt durchaus nicht widerlegt worden und man muss sie wol als giltig annehmen. Nun liegt doch aber der Gedanke nahe: Wenn der Harzleim nicht harzsaure Thonerde, sondern freies Harz ist, wozu braucht man dann die Harzseife mit Thonerdesulfat zu fällen? Warum soll man dazu nicht direkt freie Säure anwenden? Auch Wurster musste nothwendigerweise auf diesen Gedanken kommen; aber ein „vorläufiger Versuch", welcher ihm ein ungünstiges Resultat ergab, scheint ihn von weiterer Verfolgung der Sache abgeschreckt zu haben. Nach ihm fällen freie Säuren das Harz in compakten Flocken, welche nicht fein genug für die Leimung sind. Auch bemerkt er, dass die geringe Menge freier Säure, welche oft in der schwefelsauren Thonerde des Handels vorkomme, mit Unrecht von den Papierfabrikanten gefürchtet werde; sie nütze eher noch bei der Leimung; er habe noch nicht bestimmen können, bis zu welcher Grenze man die Menge der freien Säure steigern könne, ohne der Leimung zu schaden; aber dies sei eine wichtige Frage, denn man könne vielleicht auf diesem Wege einen Theil der schwefelsauren Thonerde durch viel billigere freie Säure ersetzen. Gerade diese von Wurster als offen behandelte Frage ist aber schon seit $1^1/_2$ Jahren von Conradin vollständig gelöst worden. Man kann in der That mit freier Säure ganz ebenso gut wie mit schwefelsaurer Thonerde leimen. Es ist aber nicht rationell, die letztere ganz

1) Monit. scientif. 1879 Nr. 453 p. 1023.

2) Die kurze Replik Lunge's und die Duplik Gélis's siehe Monit. scientif. 1879 Nr. 455 p. 1219 und 1221.

3) G. Lunge, Dingl. Journ. 231 p. 458; Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1012 p. 172; Chem. Zeit. 1879 Nr. 14 p. 168; 15 p. 184; Chem. Centralbl. 1879 p. 302.

4) Jahresbericht 1877 p. 967; 1878 p. 1155 (vergl. auch Tedesco's Veröffentlichung, Jahresbericht 1878 p. 1152).

durch freie Säure zu ersetzen und zwar aus folgenden Gründen. Bekanntlich ist es nicht möglich, den Papierbrei mit alkalischer Reaktion auf geleimtes Papier zu verarbeiten; seine Reaktion sollte immer sauer sein. Diese saure Reaktion darf nun aber nicht von einer freien Säure herrühren, denn in diesem Falle würden die Messingsiebe, Trockencylinder und andere Theile der Maschinerie angegriffen werden, unter gleichzeitiger Verunreinigung des Papieres; die Stärke, welche fast immer beim Leimen zugesetzt wird, würde in Dextrin übergeführt werden; die durch das Ultramarin bewirkte Bleichung ginge durch Zerstörung dieses Farbstoffes verloren, und endlich würde die freie Säure, welche sich beim Trocknen auf den Cylindern concentrirt, die Faser selbst angreifen und das Papier brüchig oder lappig machen. Obwol es also vollkommen möglich ist, mit Säure allein ein geleimtes Papier herzustellen, so ist es doch räthlich, nur einen Theil des Thonerdesulfates durch Säure zu ersetzen, wodurch alle oben erwähnten Uebelstände völlig vermieden werden. Dies gelang Conradin erst nach einer Reihe von Versuchen; aber schon seit einiger Zeit fabricirt derselbe auf diesem Wege Papiere, welche an Weisse, Griff, Leimung u. s. w. den nur mit Thonerdesulfat geleimten Papieren vollkommen ebenbürtig sind. Wurster giebt an, dass ein Ueberschuss von Thonerdesulfat bei der Leimung nöthig sei, um den anfänglich entstehenden Niederschlag von harzsaurer Thonerde in freies Harz und basisches Thonerdesulfat zu verwandeln, nach der Gleichung:
$$6(C_{20}H_{29}O_2)Al_2 + 2Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O = 6C_{20}H_{30}O_2 + 3Al_2O(SO_4)_2.$$

Ohne diesem widersprechen zu wollen, glaubt Conradin noch auf einen anderen Grund aufmerksam machen zu müssen, warum ein Ueberschuss von Thonerdesulfat für manche Zwecke sehr nützlich ist. Er fand nämlich, dass ein Papier, welches zwar für Galläpfeltinte oder blaue Anilintinte vollständig geleimt war, aber mit alkalischer Copirtinte allmälig durchschlug, durch Zusatz von mehr Thonerdesulfat auch für Copirtinte völlig undurchdringlich wurde. Dies ergab sich auch, als Papierzeug mit destillirtem Wasser ausgewaschen wurde; jetzt machte schon die theoretisch der Harzsäure entsprechende Menge von Thonerdesulfat das Papier leimfest für Galläpfel- und blaue Anilintinte; aber es bedurfte eines Ueberschusses von Thonerde, um es auch gegen Copirtinte leimfest zu machen. In der Praxis wendet man nicht destillirtes, sondern mehr oder weniger hartes, kalkhaltiges Wasser an, und auch dieses verbraucht wieder mehr Thonerdesulfat, indem sich beim ersten Zusatze von Harzleim das harzsaure Natron mit kohlensaurem Kalk zu harzsaurem Kalk und kohlensaurem Natron umsetzt. Der harzsaure Kalk muss dann durch Thonerdesulfat zersetzt werden; aber auch das kohlensaure Natron zersetzt solches in bekannter Weise mit Fällung von Thonerdehydrat. Die Verschiedenheit in der Qualität des Wassers ist jedenfalls eine Hauptursache, warum in verschiedenen Fabriken nicht ganz dieselben Resultate mit denselben Mischungen erreicht werden. Natürlich ist auch das Kochen, Bleichen und Waschen der Hadern von Einfluss auf die Leimung. Der aus diesen verschiedenen Gründen noth-

wendige Ueberschuss von Thonerdesulfat muss also als solcher zugesetzt werden; aber die zur Ausfällung des Harzes bisher angewendete schwefelsaure Thonerde, also der grössere Theil derselben, kann durch Säure vollständig ersetzt werden. Die von Conradin dem Verf. schon seit 1¼ Jahren von Zeit zu Zeit zugeschickten Muster von mit Säure geleimtem Papiere lassen in der That an Qualität nichts zu wünschen übrig, sowol im allgemeinen, als auch im speciellen in Bezug auf die Leimung. Ein Doppelmuster von ordinärem Schreibpapiere, wovon I mit Thonerdesulfat allein, II mit Säure und etwas Thonerdesulfat, und zwar beide gleich gut, geleimt waren, wobei aber kein Thon u. dergl. zugesetzt war, zeigte bei der Aschenbestimmung:

I	2,04 bis 2,11,	im Mittel	2,075	Proc. Asche
II	1,70 „ 1,71,	„ „	1,705	„ „
		Differenz	0,370	Proc. Asche

Hierin spricht sich der Unterschied in der Leimung sehr deutlich aus, wenn man bedenkt, dass im Thonerdesulfat nur etwa 13 Proc. Thonerde vorhanden sind, und dass von solchem Sulfat für Nr. I 4 Kilogrm., für Nr. II aber nur 1,5 Kilogrm. auf 80 Kilogrm. Halbzeug verwendet wurde. Die Aschen zeigten sämmtlich eine bläuliche Farbe von dem dem Ganzzeug zugesetzten Ultramarin, welches natürlich beim Einäschern, wo es sehr concentrirt wird, viel deutlicher hervortritt. Die Tiefe des Farbentones war ganz gleich stark in dem mit Säure wie in dem mit Thonerdesulfat geleimten Papiere, wodurch also wiederum bewiesen wird, dass nach der Leimung von „freier Säure" nicht mehr die Rede sein kann. Wie die vielen dem Verf. zugesendeten Muster beweisen, eignet sich die Säureleimung für alle Sorten Papier.

Der Verf. nimmt hier die Gelegenheit wahr, einen Vorschlag zu machen, nach welchem das Permanentweiss oder „Blanc fixe" auf billigerem und haltbarerem Wege als bisher erhalten werden könne, nämlich durch Erzeugung im Holländer selbst. Schon Varrentrapp[1]) hatte vorgeschlagen, anstatt, wie gewöhnlich, Permanentweiss als Paste dem Papierzeug zuzusetzen, lieber im Holländer selbst einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt zu erzeugen, indem man Chlorbarium und darauf Glaubersalz zersetzt. Es würde sich ein solchergestalt erzeugter Niederschlag viel fester mit der Faser verbinden müssen, als der schon fertige Teig von schwefelsaurem Baryt, nämlich durch eine Art von Färbung. Es scheint aber nicht, als ob die Papierfabrikanten sich bisher mit dem Varrentrapp'schen Verfahren befreundet hätten, welches auch theurer als der direkte Zusatz von Permanentweiss kommt. Es schien nun einleuchtend, dass ein Zusatz von Chlorbarium allein, ohne alles Weitere, die gewünschte Wirkung schon hervorbringen müsse; denn die zum Fällen nöthige Schwefelsäure wird ja von dem Thonerdesulfat oder dem bei dessen Zersetzung entstehenden Natriumsulfat gelie-

1) Vergl. Jahresbericht 1865 p. 671.

fert [1]). Auch bei dem Verfahren der Säureleimung mit Schwefelsäure geht diese in Natriumsulfat über, was dann wie oben wirkt. Ein Versuch im grossen Maassstabe, welchen Conradin ausführte, hat die Richtigkeit des Obigen bewiesen; es wurde ein sehr gut geleimtes, vorzüglich glattes und weisses Papier erzeugt, welches beim Einäschern in zwei gut übereinstimmenden Versuchen 4,33 Proc. Asche ergab. —

E. Hartig [2]) stellte Versuche an über die Festigkeit des Papieres der deutschen Standesämter. In einem von F. Reuleaux am 4. April 1878 im „Kaufmännischen Verein“ zu Leipzig gehaltenen Vortrag war die Ansicht ausgesprochen worden, dass die von den Standesämtern des Reiches verwendeten Papiere hinsichtlich ihrer Haltbarkeit ganz ungenügende Garantien bieten. Dieser Ansicht widersprach ein der Papierfabrikation kundiger Standesbeamter Schlesiens [3]) mit der beiläufigen Bemerkung, dass sich Reuleaux's Behauptung wol auf das Papier der sächsischen Standesämter beziehen möge. Hierdurch sah sich der Verf. zu einer Vergleichung der von den schlesischen und sächsischen Standesämtern verwendeten Papiere veranlasst; eine Probe der ersteren wurde am 23. Juli 1878 im Geschäftslokal des Lieferanten (Carl Kühne & Söhne in Berlin) einem zur Absendung bereiten Bande entnommen, von dem letzteren wurde durch das Königlich Sächsische Ministerium des Innern eine Probe erlangt. Beide Papiersorten erwiesen sich frei von geschliffenem Holz; das schlesische Papier ist von weisser, das sächsische von gelblicher Farbe; aus einer grösseren Anzahl im technologischen Laboratorium des Verf.'s ausgeführten Messungen ergaben sich folgende Mittelwerthe:

	Schlesisches	Sächsisches	
Gewicht für 1 Quadratmeter	95,8	82,6	Grm.
Reissgewicht für einen Streifen von 1 Centim. Breite	2,88	4,02	Kilogrm.
Reisslänge	3,01	4,87	Kilom.
Dehnung bis zum Bruch	2,94	1,88	Proc.
Aschengehalt	0,952	7,88	Proc.

Hiernach ist in Rücksicht auf die Zerreissungsfestigkeit das sächsische Papier dem schlesischen überlegen, wogegen die bis zum Bruch eintretende Dehnung (daher auch die Biegsamkeit) beim schlesischen Papier den höheren Werth zeigt. Der hohe Aschengehalt des sächsischen Papieres ist nur durch einen — entschieden verwerflichen — Zusatz mineralischer Füllstoffe zu erklären, der beim schlesischen Papier fehlt. Beide Papiersorten stehen allerdings hinter den besten Aktenpapieren aus früheren Jahrhunderten (Reisslänge einer Probe vom Jahre 1734: 6,50 Kilom., Dehnung 3,5 Proc.) und hinter dem besten japani-

1) Später schlug Varrentrapp Barytweiss in und auf der Faser nieder, indem er Chlorbarium dem Stoff im Holländer zusetzte und dann die zur Zersetzung erforderliche Menge Gyps. Vergl. Berichte über die Allgemeine Ausstellung in Paris 1867, Berlin 1868 p. 108.

2) E. Hartig, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 293; Dingl. Journ. 233 p. 191.

3) Hofmann'sche Papier-Zeitung 1878 Nr. 18.

schen Schreibpapier (Reisslänge 6,68 Kilom., Dehnung 4,29 Proc.) zurück; gleichwol gehören sie zu den haltbarsten der gegenwärtig überhaupt in Europa fabricirten Papiere, und die ausgesprochenen Besorgnisse wegen ihres künftigen Verhaltens erscheinen nach allen vorliegenden Erfahrungen nicht begründet. — Alfred H. Allen[1]) liess durch Charles Harrison den Aschegehalt der englischen Zeitungspapiere bestimmen. Es ergab

Morning Post	ergab	5,7	Proc.	Asche
Times	„	14,1	„	„
Pall Mall Gazette	„	18,4	„	„
Plymouth Post	„	5,4	„	„
Bristol Daily Post	„	7,6	„	„
Standard	„	15,3	„	„
Globe	„	14,2	„	„
Echo	„	18,3	„	„
Liverpool Mercury	„	12,2	„	„
u. s. w.				

T. Morel[2]) bringt in seiner Abhandlung über Ultramarin Anleitung zur Erkennung der auf Papier aufgetragenen blauen Farbstoffe. Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Beschaffenheit des Papiers auf die Güte der davon hergestellten Copien ausübt, wurden[3]) 41 verschiedene Papierproben mit den die Hauptarten repräsentirenden Copirtinten, nämlich mit Alizarintinte (d. h. eine etwas saure, durch Indigo nüancirte Eisengallustinte), mit alaunhaltiger Blauholztinte und mit Anilintinte (Lösung von Anilinviolet) beschrieben. Diese Schriftproben liess man 72 Stunden liegen und nahm nach dieser Zeit von jedem Originale durch drei Minuten langes Pressen zwei Copien. Dieselben erwiesen sich als von sehr verschiedener Güte. Es wurde nun der Aschengehalt der verschiedenen Papiere bestimmt und gefunden, dass *tadellose* Copien nur von solchen Papieren erhalten worden waren, deren Aschengehalt nicht über 2 Proc. betrug, d. h. von ohne Erdzusatz bereiteten geleimten Papieren. Von denjenigen mit einem Aschengehalt von 2 bis 10 Proc. (gefüllten Papieren) gaben die mit Schwerspath gefüllten bessere Copien als diejenigen, welche Thonerde enthielten, weil letzteres Füllmaterial eine zu grosse Absorptionsfähigkeit für die Tinte besitzt. Einen besonders nachtheiligen Einfluss auf die Copien zeigte ein starker Zusatz von alaunzersetzlichem Ultramarin zum Papier, da dasselbe nicht nur von Alaun - Blauholztinte, sondern auch von Eisengallustinte angegriffen wird, was schon durch das Auftreten von Schwefelwasserstoffgeruch bemerkt werden kann. Noch schlechtere Copien gaben diejenigen Papiere, welche mehr als 10 Proc. Aschenbestandtheile hinterliessen, die schlechteste Copie gab die Postkarte. Es zeigte sich auch hier in verstärktem Maassstabe der schädlichere Einfluss der Thonerde gegenüber dem Schwerspath und die üble Wirkung des Ultramarins.

1) Alfred H. Allen, Analyst 1879 Nr. 42 p. 162.
2) T. Morel, vergl. Seite 459.
3) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 528.

Die Art des zur Herstellung des Papiers verwendeten Leims erwies sich als einflusslos. Demnach muss man sich ausser einer guten Copirtinte auch nur reinen weissen Papiers zu den Originalschriften bedienen, wenn man gute Copien erhalten will. —

Die Thode'sche Papierfabrik [1]) (in Hainsberg bei Dresden) liess sich einen selbstthätigen Zuführungsapparat für Papierstoff-Raffineure patentiren (D. R. P. Nr. 907). — *Dingler's polytechnisches Journal* [2]) bringt über die Papiermaschinen auf der Pariser Ausstellung von 1878 eine vollständige und sachkundige Schilderung. —

Auf ein Verfahren der Herstellung von Celluloïd [3]) liessen sich V. Tribouillet und L. A. de Besanzèle [4]) ein Patent (D. R. P. Nr. 6828) ertheilen. Die Rohmaterialien (Papier, Holzstoff, Cellulose, Baumwolle, Leinen, Hanf etc.) werden bei 100° getrocknet, gemahlen und nitrirt. Letzteres geht vor sich in 15 bis 20 Centim. hohen Glasgefässen *A* (Fig. 94 und 97) oder Gefässen aus Steinzeug oder emaillirtem Eisenblech, die auf einem Untersatze *B* ruhen, durch welchen Wasser fliesst, um den Boden des Behälters *A* kühl zu erhalten. Auf jedem Behälter steht ein gläserner Aufsatz *V*, um den Arbeiter gegen die entwickelten Dämpfe zu schützen; der in der Decke befindliche Trichter *T* kann durch Schieber geschlossen werden, die seitlich angebrachte Oeffnung *C* aber durch eine Klappe. Die gemahlenen trockenen Stoffe werden nun mit einem Säuregemisch behandelt, welches in einem zweiten Behälter schon einmal benutzt war. Um die Mischung ausführen zu können, steckt der Arbeiter seine Arme durch die gegenüber liegenden Oeffnungen *o* und die daran befestigten Gummiärmel *m*, welche den Arm bis zum Handgelenk umschliessen. Ist nun die Masse 10—15 Minuten mittelst einer Art Kelle gut umgerührt worden, so wird sie herausgenommen und in einer Presse *D* (Fig. 96) aus glasirtem Gusseisen, deren Boden und Wandungen fein durchlöchert sind, durch Niederdrücken des Stempels *P* abgepresst. Die erhaltene kuchenförmige Masse kommt nun in den zweiten Mischungsbehälter und wird hier in entsprechender Weise mit einem Gemisch von 3 Th. Schwefelsäure von 1,834 Vol.-Gewicht und 2 Th. concentrirter Salpetersäure, in welchem noch salpetrige Säure gelöst ist, behandelt, dann in derselben Weise abgepresst. Die abfliessende Säure kommt in den ersten Mischungsbehälter, um hier mit neuer Cellulose gemischt zu werden, wie eben angegeben wurde. Um sie zu verstärken, kann man sie mit concentrirter Schwefelsäure oder trocknem Natriumsulfat mischen. Die ausgepresste Nitrocellulose wird nun mit Wasser angerührt, dann in hölzernen Gefässen mit doppeltem

---

1) Dingl. Journ. 231 p. 376.
2) Dingl. Journ. 232 p. 290.
3) Jahresbericht 1877 p. 1017; 1878 p. 1162.
4) V. Tribouillet und L. A. de Besanzèle, Dingl. Journ. 235 p. 203; Industrie-Blätter 1879 Nr. 40 p. 365.

Boden *F* (Fig. 97) gebracht, welche mit ungleich grossen Rädern auf einer schiefen Ebene nach und nach hinaufgeschoben werden, während das Waschwasser aus einem Behälter in den andern herunterfliesst. Der Rest der Säure wird mittelst Wasser ausgewaschen, welches etwas Soda oder Ammoniak enthält, dann wird nochmals mit Wasser nachgewaschen. Die für die Behandlung der Cellulose nicht mehr zu

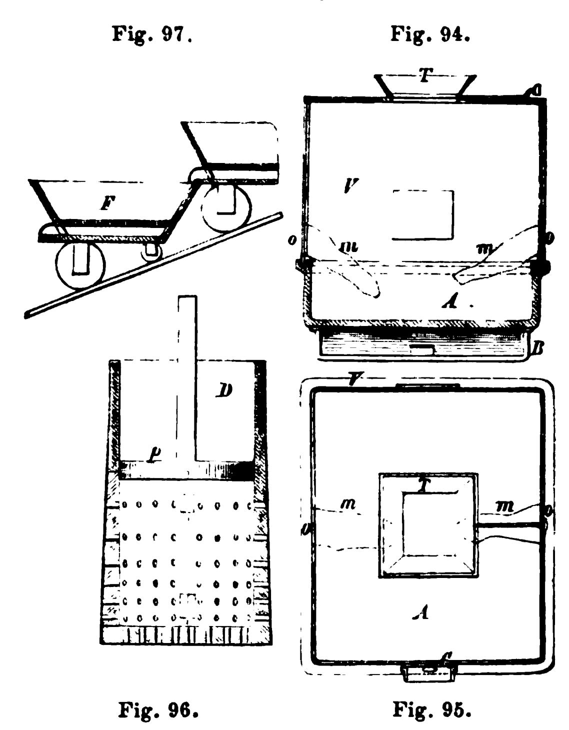


Fig. 97. Fig. 94.

Fig. 96. Fig. 95.

verwendenden Säuren können verschiedenartig verwerthet werden und beispielsweise zur Darstellung von Schwefelsäure dienen. Das zum Auswaschen benutzte Wasser kann in der Fabrikation von Oxalsäure, Dextrin, zum Beizen u. s. w. Verwendung finden. Auch kann man die Säuren durch kohlensauren Kalk sättigen, die löslichen salpetersauren Verbindungen sammeln und dieselben mit denen reinigen, welche von dem Auswaschen des Sulfates stammen, um sie einzudampfen und in der Industrie zu verwerthen, oder die salpetersauren Verbindungen mit schwefelsaurem Kali oder Natron behandeln, wodurch salpetersaure Salze entstehen, welche durch Eindampfen und Krystallisirenlassen in den festen Zustand übergeführt werden können. Das so erhaltene Pyroxylin wird bis zum weiteren Gebrauch unter Wasser aufbewahrt, dann entsprechend getrocknet. Zur Herstellung durchscheinender und durchsichtiger Objekte wird es mit entsprechenden Lösungsmitteln

behandelt, die dann wieder abdestillirt werden, so dass man die in Teigform erhaltene Masse formen und vollkommen trocknen kann. Für Elfenbeinnachahmungen und dergleichen undurchsichtige Gegenstände wird Campher verwendet, der unter Hinzufügung von Wasser zerkleinert wird. Pyroxylin 100 Th. werden mit 42—50 Th. Campher innig gemischt, mit einem sehr widerstandsfähigen Gewebe umgeben und dann in einem Haarpressbeutel zwischen die Pressplatten der Warmpresse gebracht. In die hohlen Wände der von einem Blechmantel umgebenen Presse wird Dampf eingelassen; dieselbe ist mit einer Kammer verbunden, in welcher Wasser niederrieselt, um die beim Pressen entweichenden Dämpfe zu verdichten. Nach einer oder mehreren Stunden können die in den Presstüchern bleibenden Kuchen in eine angeheizte Cylinderpresse und dann in einen etwa 3 Cubikcentim. fassenden Apparat gebracht werden, in welchem zur Aufnahme des Wasserdampfes Chlorcalcium oder Schwefelsäure aufgestellt wurde. Der Apparat wird nach der Füllung mittelst einer Luftpumpe luftleer gemacht, um die Trocknung zu beschleunigen. Die so erhaltenen dünnen Platten werden dann in bekannter Weise weiter verarbeitet. Die Nichtentzündbarkeit des Pyroxyleïns soll dadurch erzielt werden, dass man das Pyroxylin in einer Lösung von kieselsaurem Natron auswäscht und dann phosphorsaures Ammoniak oder Natron, borsaures Bleioxyd oder endlich die schmelzbarsten Flussmittel, welche in der Porzellan- oder Glasmalerei angewendet werden, zusetzt [1]). —

Literatur.

1) Holzstoff und Holzcellulose, ihre Herstellung und Verarbeitung für die Zwecke der Papierfabrikation. Bearbeitet von Bernhard Dropisch. Mit 5 Holzschnitten und 3 lithographischen Tafeln. Weimar 1879. Bernh. Fr. Voigt.

1) Amerikanischen Blättern zufolge wird Celluloïd gegenwärtig als Surrogat für Leinwand benutzt, indem Kragen, Manschetten, Hemden-Einsätze und sogar Halsbinden aus diesem merkwürdigen Stoffe verfertigt werden. Die neumodischen Celluloïd-Artikel sollen nicht allein thatsächlich unzerstörbar sein, sondern können auch, wenn sie schmutzig sind, mit Seife und Bürste gereinigt werden.

VII. Gruppe.

Gerberei, Leimfabrikation, Firnissbereitung, Schmiermaterialien, Kautschuk und Guttapertja, Holzconservation.

Gerberei.

Ueber das neue Gerbematerial, das Quebrachoholz[1]) liegen weitere Mittheilungen von Ed. Donath[2]) vor. Es stammt von *Aspidosperma Quebracho* aus der Provinz Santiago und soll gegen 20 Proc. Gerbstoff enthalten. Es kostet 10,5 Mark der Centner. In der Rinde des Holzes fand G. Fraude[3]) ein Alkaloïd, das Aspidospermin $C_{22}H_{30}N_2O_2$ oder $C_{22}H_{28}N_2O_2$. — Ueber das Gerbematerial „Garouille" liegen folgende Mittheilungen[4]) vor. Die Heimath der Garouille, deutsch Kermeseiche (*Quercus coccifera*), ist Algier und das südliche Frankreich. In letzterem Lande ist der Bestand indess in Folge von Vernachlässigung sehr reducirt worden. Zum Gerben wird nur die Wurzelrinde angewandt. Die Vorzüge der Garouille vor der Eichenrinde bestehen darin, dass sie, obgleich reicher an Tannin, doch billiger ist als diese, dass ferner mit ihr ein sehr hohes Gewicht erzielt wird und dass sie dem Leder, auch wenn in Extraktform angewandt, ausnehmend grosse natürliche Festigkeit verleiht. Bis jetzt wurde sie zum Gerben nur in ihren Produktionsgegenden verwendet und waren auf der Pariser Ausstellung von dort Proben sowol von Sohl- als Riemenleder, theils ausschliesslich, theils nur zum Theil mit Garouille behandelt, vorgeführt. Die vollends mit Garouille gegerbten Häute werden ohne besondere Appretur fester wie jedes andere Leder, die mit der Festigkeit

1) Jahresbericht 1877 p. 982; 1878 p. 1166.
2) Dingl. Journ. 231 p. 451.
3) G. Fraude, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1878 p. 2189; Dingl. Journ. 232 p. 92.
4) Deutsche Gerber-Zeit. 1879 Nr. 94; Industrie-Blätter 1879 Nr. 51 p. 450.

eintretende bedeutende Härte lässt Wasserhärte, Ungare und Spiessigkeit vermuthen, welche Eigenschaften jedoch an den erwähnten Proben nicht angetroffen wurden. Die widerlich trübbraune Farbe, welche die Gerbung mit Garouille mit sich bringt, wenn sie in grösseren Mengen verarbeitet wird, ist ein wesentlicher Missstand. Wie bei allen mit scharfem Tannin gesättigten Ledern ist das Fasergewebe der mit Garouille gegerbten Häute mehr oder weniger verbrannt. Die Güte des Produktes wird jedoch infolge der ihm eigenen Festigkeit dadurch nicht sonderlich beeinträchtigt. Häute, welche zu wirklichem Garouillesohlleder verarbeitet werden, werden gewöhnlich wie Terzenleder geäschert und nur in den ersten Farben mit Lohbrühe behandelt. Die eigentliche Gerbung, welche im Weiteren meistens nur durch einen Versenksatz und einen Grubensatz bewirkt wird, geschieht in den meisten Fällen fast ausschliesslich mit Garouille. Das Garouilleleder wird grösstentheils in Kernstücken gegerbt und dann an schwerem Schuhwerk als Sohlen und ferner für Riemen verwendet. An Wohlfeilheit und Dauerhaftigkeit ist es jedem anderen Sohlenleder überlegen. Für feines Schuhwerk ist es nicht verwendbar, da es hierfür nicht schön genug gearbeitet werden kann, auch lässt es sich nur mit grösster Mühe nähen und stiften. Auch die aus Garouilleleder herzustellenden Riemen werden jedenfalls nur genietet. Im Uebrigen sind dieselben, weil hier weniger dauernde Widerstandsfähigkeit als Zähigkeit in Betracht kommt, den mit Eichenrinde gegerbten nachstehend. Es ist daher die Garouille als *einziges* Gerbematerial gewisser Ledersorten für unsere internen Verhältnisse nicht zu empfehlen, sie wird aber als *Zusatz* zur Gerbung von Sohl-, Riemen- und Geschirrleder sehr gut zu verwenden sein. Die erwähnten Fabrikate der Pariser Ausstellung besassen ein ebenso helles und angenehmes Aussehen, wie die nur mit junger französischer Eichenrinde gegerbten, sie waren aber auch erheblich fester und zeigte der Schnitt ein dunkleres Colorit, wie man es z. B. hier in Deutschland gern sieht. Es sollen bei ihnen im Ganzen im Verhältniss zur Eichenlohe allerhöchstens nur 20 Proc. Garouille zur Gerbung verwandt worden sein und zwar muthmasslich ausschliesslich beim Versetzen. Der grösste Procentsatz Garouille ist bei dem vom Aas auszugebenden Grubensatze aufzutragen, jedoch nicht unter der Lohschicht, sondern erst wenn vollends fertig versetzt ist. Beim direkten Aufstreuen der Garouille auf die Haut, wie es bei der Valonea gebräuchlich, ist zu befürchten, dass die obere Schicht in Folge des äusserst scharfen Tanningehaltes zugegerbt wird, dadurch werden die Poren an der Oberfläche der Haut zusammengezogen und das Zuführen weiteren Gerbstoffs nach der inneren Faserschicht hin ungemein erschwert. —

A. Mitscherlich[1]) liess sich ein Verfahren der Extraktion

1) A. Mitscherlich, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 395; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 85; Berichte der österreich. chem. Gesellschaft 1879 Nr. 1/2 p. 28; Chem. Zeit. 1879 Nr. 1 p. 5.

von Gerbstoff patentiren (D. R. P. Nr. 4178 und 4179). Das Wesentliche desselben besteht darin, dass eine Lösung von Calciumsulfit bei 115° auf das Holz in der Wärme einwirkt. Um die Operation auszuführen, wird Calciumsulfit (in bekannter Weise durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Kalkhydrat am besten unter Anwendung von Bleikammern nach Analogie des Chlorkalks bereitet) in Wasser gelöst und zwar in dem Verhältniss, dass auf 10 Th. aufzuschliessendes Eichenholz 1 Th. desselben kommt, wobei durch Salzsäure jedes etwa nicht gebundene oder als kohlensaurer Kalk befindliche Theilchen beseitigt wird. Das Eichenholz wird in Form von unentrindeten Scheiten von ungefähr 40 Centim. Länge und 6—7 Centim. Dicke, in einen kupfernen oder mit Blei ausgekleideten cylinderförmigen Behälter, welcher entweder durch direktes Feuer oder besser durch heissen Wasserdampf auf die genannte Temperatur gebracht werden kann, mit der Lösung behandelt. Nach 8 Stunden ist die Operation beendigt. Die von dem Holz abfliessende Flüssigkeit enthält den grössten Theil der Gerbsäure; ein anderer Theil ist in dem Holze eingeschlossen und wird dadurch gewonnen, dass die Holzscheite falls dieselben mit Borke behaftet sind, zuerst durch einfaches Abschälen davon befreit, sodann auf einer Zerkleinerungsvorrichtung, z. B. einem Mühlwerke mit vertikalen Kollersteinen zerdrückt und die Holzmassen sodann systematisch ausgelaugt werden. Für letzteren Zweck kann eine geeignete Waschmaschine oder auch eine hydraulische Presse unter Wiederholung des Aufweichens der abgepressten Massen benutzt werden. In den Flüssigkeiten wird wiederum Kalksalz zu wiederholtem Gebrauch gelöst. Die Wirkung des Calciumsulfites erklärt sich aus der Bildung von Calciumsulfat, welche in um so höherem Maasse statt hat, als die Reaktion unter Verschwinden von schwefliger Säure von statten geht. Die so gewonnene Flüssigkeit wird auf einen geeigneten Concentrationsgrad abgedampft, welcher nach der Stärke des Leders ein verschiedener ist; meistens kann die Flüssigkeit schon direkt zum Gerben angewendet werden. Später hat der Verf. sein Verfahren in der Weise modificirt, dass er neben Gerbstoff Cellulose, Gummi, Essigsäure producirt. Die wässrige Lösung des Calciumbisulfites wird erhalten, indem über nicht zu kleine Stücke von kohlensaurem Kalk, welcher sich in einem Thurme befindet, gleichzeitig und zwar von oben Wasser und von unten ein Strom schwefliger Säure geleitet wird. Diese schweflige Säure wird theils durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelmetallen bereitet; theils resultirt sie beim Abkochen der gewonnenen Fabrikationsflüssigkeit. Das entrindete, nur wenig mit der Säge zerschnittene Holz wird in einem geschlossenen Kessel mit Wasserdampf gedämpft und mit der hinzugelassenen Lösung des Kalksalzes etwa 8 Stunden lang über 180° erhitzt. Bei dieser Einwirkung lösen sich die den Zellenstoff umgebenden und durchdringenden Bestandtheile des Holzes auf, während ersterer als weisse Masse in der Flüssigkeit zurückbleibt. Der Inhalt des Kessels wird

nun zum Sieden und zwar so lange erhitzt, als die Dämpfe, welche in den oben erwähnten Thurm mit den Kalkstücken geleitet werden, noch stark nach schwefliger Säure riechen. Statt die schweflige Säure in den Thurm zu leiten, lässt man sie auch in einen Kasten, welcher Wasser und aufgerührten reinen gelöschten Kalk enthält, hineingehen. Hierdurch wird eine reine concentrirte Lösung von Calciumbisulfit erzeugt. Die von dem Zellstoffe abgeschiedene Flüssigkeit, welche neben Kalksalzen (Gyps u. s. w.) Gerbsäure, Gummi, Essigsäure und ein geringes Residuum von schwefliger Säure enthält, wird in der Hauptsache bis jetzt nutzbar gemacht a) als Material zur Gerbung von Häuten; b) zur Herstellung von Gummi und c) zur Gewinnung von Essig. Zu a. Aus der betreffenden Flüssigkeit wird der Kalk am einfachsten durch Schwefelsäure abgeschieden. Die Flüssigkeit kann dann unmittelbar oder nach erfolgter Concentration zum Gerben der Häute benutzt werden. Die anderen noch in der Flüssigkeit enthaltenen Stoffe sind in der Regel ohne jeden schädlichen Einfluss auf die Gerbung. Auch kann die Gerbsäure durch Kalkmilch aus der Lösung gefällt und aus dem getrockneten Niederschlage nach längerer Zeit wieder durch Säure abgeschieden werden. Die geringe Menge der in der Flüssigkeit befindlichen schwefligen Säure soll durch ein Aufschwellen der Häute während des Gerbprocesses denselben beschleunigen und die Haltbarkeit der in der Lösung befindlichen Stoffe vergrössern. Zu b. Behufs der Herstellung von Klebstoffen wird in der Regel die Lösung nur allein eingedampft und der auskrystallisirte Gyps durch Abgiessen von der Flüssigkeit getrennt. Der etwas braun gefärbte, an der Luft stark Feuchtigkeit anziehende Rückstand vertritt in manchen Fällen das gewöhnliche Gummi arabicum. Das zur Trockne Eingedampfte, sowie die concentrirte Lösung des Gummis hält sich Jahre lang unverändert. Für einige Verwendungen ist es zweckmässig, den Kalk aus der Lösung durch Schwefelsäure u. s. w. zu fällen und die abgeschiedene schweflige Säure abzukochen, oder auch statt der letzteren Operation die schweflige Säure durch Zusatz von Kaliumchlorat in Schwefelsäure zu verwandeln. Auch ist es für manche Zwecke erforderlich, bevor das Gummi verwendet wird, erst die Gerbsäure aus der Lösung zu entfernen. Zu c. Die Essigsäure erhält man durch Verdichtung der bei der Concentration der Flüssigkeit entstehenden Dämpfe. Aus einem Theil der gewonnenen Lösung kann durch Gährung Alkohol dargestellt werden. Der unlösliche Rückstand im Kessel ist Cellulose mit Asttheilen des Holzes, welche letztere ihrer dichten Beschaffenheit wegen nicht wesentlich im Kessel verändert werden, und leicht mechanisch mit der Rinde ausgeschieden werden können. Die ganz oder fast weisse Cellulose erhält man durch obigen Process in einer viel grösseren Menge als sie bisher im Holz angenommen wurde, z. B. von lufttrocknem Fichtenholz über 66 Proc. lufttrockne Cellulose. Sie eignet sich direkt oder nach vorheriger Bleichung (mit Chlorkalk) zur Papierfabrikation und unter Umständen

selbst zur Herstellung von Geweben. — G. J. Vedova[1]) stellt aus den Auswüchsen an den Eichen (also Gallen. d. Red.) in der Levante ein zum Gerben angewendetes Pulver oder ein Extrakt dar. —

Th. H. Cobley[2]) beschäftigte sich mit der schon öfters ventilirten Frage der Wiedergewinnung von Gerbsäure aus Lederabfällen[3]). Die Arbeit hat keinen Werth, da sie von der durchaus irrigen Voraussetzung ausgeht, dass die in dem lohgaren Leder enthaltene Gerbsäure Tannin, d. h. ein Gallussäure liefernder Gerbstoff sei. Es soll das Tannin aus dem Leder extrahirt, dann in Gallussäure umgewandelt und dann (nach der bekannten Reaktion von H. Schiff) durch Kochen mit Arsensäurelösung wieder in Tannin zurückgeführt werden. — Zur Bestimmung des Gerbstoffs in den verschiedenen Handelswaaren empfiehlt Ostermayer[4]) das bewährte Wagner'sche Verfahren in folgender Abänderung: Man erschöpft 10 Grm. der Substanz vollständig mit heissem Wasser, filtrirt nach dem Erkalten und dampft im Wasserbade zur Trockne ein. Der Rückstand wird nun so lange mit einer Mischung von 1 Th. Aether und 2 Th. Alkohol (90 Proc.) behandelt, als noch Tannin gelöst wird; gewöhnlich genügt eine dreimalige Behandlung. Die vereinigten Auszüge werden wiederum zur Trockne verdampft und in 500 Cubikcentim. Wasser gelöst. Diese Lösung ist fast ganz farblos, da das Wasser etwaige harzige Stoffe ungelöst zurücklässt. Zu 50 Cubikcentim. dieser Lösung titrirt man so lange eine mit Fuchsin gefärbte Cinchoninlösung, bis die Flüssigkeit beginnt, die Farbe des Fuchsins zu behalten. Je 1 Cubikcentim. der verbrauchten Cinchoninlösung entspricht 1 Proc. Gerbstoff. Die Cinchoninlösung wird erhalten durch Lösung von 4,523 Grm. Cinchoninsulfat, 0,1 Grm. Fuchsin und 0,5 Grm. Schwefelsäure in Wasser auf 1 Liter. (Es ist bei dieser Gerbstoffbestimmung nicht ausser Acht zu lassen, dass die Gerbstoffe der verschiedenen Gerbematerialien verschiedene Mengen von Cinchoninlösung zur Fällung erheischen. d. Red.) —

Kathreiner[5]) hielt im Polytechnischen Verein zu München einen Vortrag über Knapp's Eisenleder[6]), welchem wir das Nachstehende entnehmen: Nach Knapp's eigener Mittheilung fingen die ersten praktischen Versuche um das Jahr 1860 an, und zwar in der Eichthal'schen Lederfabrik (München-Giesing) unter der Mitwirkung der Herren Keiter. Diese Versuche wurden wegen Uebersiedelung eines

---

1) G. J. Vedova, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2026; Chem. Zeit. 1879 Nr. 32 p. 447.

2) Th. H. Cobley, Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 323.

3) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1170.

4) Ostermayer, Pharmac. Zeit. 1879 Nr. 24 p. 481; Chem. Zeit. 1879 Nr. 35 p. 494.

5) Kathreiner, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1879 p. 19; Industrie-Blätter 1879 Nr. 20 p. 169.

6) Jahresbericht 1876 p. 1075; 1877 p. 987; 1878 p. 1168.

der Betheiligten an einen anderen Ort unterbrochen. Seit 1874 beutet die Firma Gottfriedsen & Comp. in Braunschweig die gemachten Erfahrungen praktisch aus. In 3jähriger Thätigkeit wurden die für die praktische Durchführung maassgebenden Grundsätze, Regeln und Griffe festgestellt, und es erwarten sich die Unternehmer eine nicht unfruchtbare Concurrenz mit dem lohgaren Leder, wenigstens für Schuhwaaren als den wichtigsten Artikel. Knapp legt seiner Methode die in „Natur und Wesen der Gerberei und des Leders“ niedergelegten Anschauungen zu Grunde, gemäss welchen er zu dem Schlusse kommt, dass das Gerben ein rein physikalischer Process, vorzüglich Flächenanziehung sei, im Principe mit der Färberei zusammenfallend. Knapp stellt sich zu seinen Zwecken ein basisch-schwefelsaures Eisenoxydsalz dar. Dasselbe ist amorph, in jedem Verhältniss in Wasser löslich und wird von diesem leicht und reichlich wieder abgegeben; gegen die Hautfaser verhält es sich chemisch indifferent und wird in Folge ausgesprochener physikalischer Verwandtschaft zur Haut, reichlich von dieser aufgenommen. Der billige Rohstoff gestattet eine vollständige Ausnutzung. Die Gerbung mit diesem Salze geht sehr rasch vor sich; nach einer Angabe von Knapp wird die stärkste Wildhaut in 3 mal 24 Stunden vollkommen gar, und man erzielt sehr grosse Gewichtszunahmen mit Leichtigkeit. — Was die Zurichtung so hergestellter Leder anlangt, so muss dieselbe eine andere als bei dem lohgar gemachten Leder sein; als Schmiermittel dienen für eisengares Leder: Fette in gelöster Form, mit welchen das Leder, wenn es auf den passenden Trockengrad gebracht ist, getränkt wird; hierzu kommt noch die Behandlung mit sogenannter Eisenseife. Durch die entsprechende Anwendung dieser Substanzen gelingt es, nach Knapp, dem eisengaren Leder jeden beliebigen Grad von Geschmeidigkeit und Weichheit zu geben. — Knapp sieht die Herstellung von eisengarem Leder zu Zwecken der Fussbekleidung als den wichtigsten und schwierigsten Fall an, hält aber die Anwendung der Mineralgerbung mit Eisenoxydsalzen hiermit noch nicht für erschöpft; besonders eigne sich die Anwendung noch für Sattlerleder, Maschinenriemen, Glacéhandschuhleder, Kalbkid etc. Was das zu Zwecken der Flussbekleidung schon jetzt herstellbare und hergestellte Produkt anlangt, so sagt Knapp, dass die Dauerhaftigkeit desselben derjenigen von lohgarem Leder nicht nachstehe, ja in Bezug auf Abnutzung des Sohlleders eher den Vorrang behaupte, wie seit längerer Zeit angestellte Proben mit Schuhwaaren erwiesen. Redner begründet zum Schlusse noch seine eigene Meinung über diese Art der Gerbung, über das damit erzielte Produkt und die muthmaassliche Zukunft des Verfahrens. Was die dem eigentlichen Gerbeprocess vorhergehenden Processe betrifft, so konnte Redner hierüber in der Literatur nichts finden und er glaube daher annehmen zu müssen, dass zwischen dem „Reinmachen“ und dem eigentlichen Gerben, kein weiterer, das letztere vorbereitender Process eingeschoben werde. Während man nämlich bei der Bereitung lohgarer Sohlleder die Häute zuerst in schwache saure Brühen bringt, um hier-

durch eine möglichst weitgehende Differenzirung des Bindegewebes und damit auch eine vollständige Gerbung zu erreichen, scheint dieser Zwischenprocess beim Knapp'schen Verfahren umgangen zu werden. Hierin sieht Redner einen Grund der Narbenbrüchigkeit des Knapp'schen Sohlleders. Betrachtet man nämlich den anatomischen Bau der Haut, so findet man, dass der obere Theil des Corium von viel dichterem Gefüge ist, als der untere Theil desselben. Es findet deshalb von der Narbenseite aus ein Eindringen von gelösten Substanzen viel langsamer statt, und das um so mehr, je weniger vorher die eng verwobenen Fibrillen durch irgend ein Verfahren in ihrem Zusammenhange gelockert worden sind. Ja, wenn eine solche Lockerung schon stattgehabt hat, und sie wird durch contrahirende Agentien (z. B. rasche Einwirkung in starken Gerbebrühen) wieder aufgehoben, dann haben die tiefer liegenden, nicht untersten, Schichten die Eigenschaften und Folgen der „Nothgare“; ein Leder aber in seiner obersten Schichte stark contrahirt und in der darunter liegenden nothgar, ist immer ein brüchiges Produkt. Es dürfte die Vermuthung nicht ungerechtfertigt erscheinen, dass die nicht in Abrede zu stellende Brüchigkeit Knapp'schen Sohlleders, in den geschilderten Umständen seinen Grund haben dürfte. Ist diese Annahme unrichtig, so wäre nur noch anzunehmen, dass beim Trocknen der gegerbten Haut das in den Interfibrillärräumen lagernde und die Fasern durchtränkende Eisensalz einen Grad von Sprödigkeit annehme, der das Brechen der den Narben bildenden Fasern aus demselben Grunde bedingt, aus welchem der Docht einer Stearinkerze gleichzeitig mit dieser gebrochen werden kann. In der That zeigen auch jene Knapp'schen Leder, welche reichlicher mit Fett oder Seife behandelt sind, eine ganz entsprechend niedrigere Narbenbrüchigkeit, was jedoch noch nicht die Unrichtigkeit der zuerst ausgesprochenen Anschauung beweisen würde, da bei dieser Behandlung eine Lockerung des *pars papillaris* wol weniger nothwendig ist. Es soll noch bemerkt werden, dass bei gehörigem Kraftaufwande der Narben eines jeden Sohlleders gebrochen werden kann; das Knapp'sche Leder aber genügt hierin wol nur bescheidenen Ansprüchen. Was die Schönheit des „Schnittes“ bei dem letzteren gegenüber dem Schnitte bei lohgarem Sohlleder betrifft, so erscheint der des eisengaren Leders wol gleichmässig gar, die Textur jedoch etwas weniger dicht und leichter aufzurauhen als bei gutem lohgarem Leder. Redner maasst sich kein endgültiges Urtheil an; das gegebene habe er sich durch die Ansicht ausgestellten eisengaren Leders, und durch inzwischen von verschiedenen Seiten erhaltene grössere und kleinere Proben gebildet. — Was die Anwendung des Eisenleders für „Sattlerleder, Maschinenriemen, Glacéhandschuhleder, Kalbkid etc.“ anlangt, so bemerkt er, dass in der Berliner Ausstellung ein Maschinenriemen, vor Regen geschützt, dem Vernehmen nach mit befriedigendem Erfolge gelaufen sei. Eisengares Kalbkid erscheint dem Redner noch möglich, nicht aber eisengares Glacéhandschuhleder, wenigstens nicht das, was man bis jetzt darunter versteht, denn ab-

gesehen von der Herstellung weisser und farbiger Handschuhe, wird selbst von schwarzen Glacéhandschuhen verlangt, dass sie auf der Innenseite weiss erscheinen. Auch nach dem Urtheile eines englischen Fachmannes ist das Leder brüchig; die Eisenseife scheint weniger ins Innere gedrungen zu sein; in Wasser gelegt, wird es bald weich und schwillt, obwol der Art des Eindringens der Eisenseife gemäss, die Oberfläche sich resistenter erweist. Wasser löst sofort reichlich Eisensalz aus dem Leder und in Folge einer mikroskopischen Untersuchung ist dieser Untersucher geneigt anzunehmen, dass man alles Eisensalz, ausgenommen das mit der Seife verbundene, nach und nach auf diesem Wege entfernen könne. — Chr. Heinzerling[1]) (in Frankfurt a. M.) hat ein Verfahren der Schnellgerberei erfunden, welches nach den vorliegenden Mittheilungen gute Ergebnisse liefern soll und das wiederholt von uns besprochene Eisenleder von Fr. Knapp in Braunschweig insofern ergänzt, als es sich vorläufig auf Oberleder erstreckt, während nach jenem bis jetzt nur Sohlleder fabricirt wurde (später wurde indessen auch tadelloses Sohlenleder nach dem neuen Verfahren hergestellt. d. Red.). Das neue chromgare Leder[2]), welches bereits von zwei Gerbereien in Aschaffenburg und Biedenkopf, sowie von der Firma Heinzerling & Co. in Frankfurt a. M. geliefert wird, soll, wie eine bis jetzt $1^1/_2$ jährige Erfahrung gezeigt habe, ebenso geschmeidig und weich sein, wie lohgares, aber wasserdichter und von grösserer Dauerhaftigkeit. Die Herstellungskosten sollen 20—25 Proc. weniger betragen als bei Anwendung von Lohe und der Gerbprocess nur 3 Tage bei leichten und 5 Tage bei schweren Häuten dauern. Das Verfahren selbst (D. R. P.) ist folgendes. Die rohen Häute werden nach den seitherigen bekannten Verfahren enthaart und geschwellt. Hierauf bringt man sie in eine Lösung von Kalium- oder Natriumbichromat oder Magnesiumbichromat[3]) und Alaun oder schwefelsaurer Thonerde und Chlornatrium und lässt sie darin, je nach der Art der Häute, kürzere oder längere Zeit liegen. Anstatt die Blössen direkt in diese Lösung zu bringen, kann man sie auch zuerst in eine fünf- bis zehnprocentige Alaunlösung legen, welcher man Zinkstaub oder geschnittenes Zinkblech zusetzt. Durch Einwirkung des Zinks auf den Alaun wird amorphe Thonerde abgeschieden, welche sich auf die Faser niederschlägt. Nachdem man die Häute je nach ihrer Beschaffenheit längere oder kürzere Zeit der Alaun-Zinklösung ausgesetzt hat, bringt man sie in die erwähnte Lösung von Chromat etc., deren Concentrationsgrad sich nach der Natur der zu gerbenden Häute richtet. Nachdem die Häute einige Tage in

1) Chr. Heinzerling, Dingl. Journ. 233 p. 86; 235 p. 51; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 335, 405; Industrie-Blätter 1879 Nr. 42 p. 370; Hess. Gewerbeblatt 1879 Nr. 45 p. 358.

2) Fernere Notizen über das Mineralleder von Heinzerling zu Gunsten desselben und gegentheilig siehe Industrie-Blätter 1879 Nr. 39 p. 359; Chem. Zeit. 1879 Nr. 48 p. 719.

3) Hylten-Cavallius schlug schon vor etwa 25 Jahren (Jahresbericht 1855 p. 363) die Chromate zur Herstellung von Mineralleder vor. D. Red.

der Lösung von Chromsalzen, Alaun etc. gelegen haben, setzt man zu dieser Lösung einige Procente Ferrocyankalium oder Ferridcyankalium; doch kann man diese Stoffe auch bei Beginn der Operation zusetzen. Bei manchen Lederarten fällt die Behandlung mit Ferro- oder Ferridcyankalium weg. Zweckmässig ist diese Behandlung besonders bei Oberleder, welches schwarz gemacht werden soll. Um die Gerbmaterialien auf den in beschriebener Weise behandelten Häuten zu fixiren, werden letztere zweckmässig in einer Lösung entweder von Chlorbarium oder essigsaurem Blei oder von Seife kurze Zeit eingeweicht. Trocknen kann man die Häute in gewöhnlicher Weise. Die geglätteten noch feuchten Häute können wie lohgares Leder gefettet oder geschmiert werden. Zu diesem Zwecke kann man das Fett einwalken, oder man taucht die Häute einige Zeit in Stearin, Paraffin, Chrysen, Naphta oder ähnliche Stoffe, welche vorher in Benzin, Photogen oder ähnlichen Stoffen gelöst wurden. Diesen Stoffen setzt man passend etwas Carbolsäure oder Thymol zu und fettet dann, wenn nöthig, wie gewöhnlich. Das Heinzerling'sche Leder übertrifft hinsichtlich Haltbarkeit und Wasserdichtigkeit das beste lohgare, es ist, wenn man die grössere Dauer mit in Anschlag bringt, bis 30 Proc. und mehr billiger als lohgares. Die Gerbung selbst dauert 5—14 Tage, so dass die Herstellung des Leders überhaupt nur 5—6 Wochen in Anspruch nimmt. Die angewendeten Gerbmaterialien kosten nur $^1/_5$ der Lohe und es werden 10—12 mal weniger Gruben, also ein geringeres Anlage- und Betriebskapital, gebraucht als bei Lohgerbung; eine Aenderung der bestehenden Einrichtungen ist bei der Einführung des Verfahrens nicht nöthig. Es lässt sich leicht walken, es reisst beim Aufzwicken nicht so leicht aus wie lohgares, lässt sich gut pflöcken und es bleibt selbst nach öfterem Nasswerden geschmeidig. Nach dem neuen Verfahren kann sowol Oberleder als Sohlleder hergestellt werden, beide in gleich vorzüglicher Qualität; letzteres wird erst seit einigen Monaten getragen, Oberleder schon seit $1^1/_2$ Jahren. Ueber die Widerstandsfähigkeit des neuen Leders gegen Zerreissen sind von der Riemenfabrik von L. Starck & Co. in Mainz Versuche angestellt worden, welche den Festigkeitscoëfficient zu 319 Kilogrm. pro Quadratcentim. Querschnitt, also gleich dem durchschnittlichen von gutem lohgaren Leder, ergaben. Beim praktischen Gebrauch von Treibriemen (z. B. in der Wollspinnerei von Jüngst & Co. in Biedenkopf) soll sich ergeben haben, dass das Heinzerling'sche Leder sich sogar besser zu Treibriemen eignet, als lohgares; es hafte besser auf der Riemenscheibe und ziehe auch in schlaffem Zustande noch an. (Ueber die Widerstandsfähigkeit des Leders gegen Wasser sind Versuche angestellt worden, welche vollkommen bestätigen, dass das chromgare Leder beträchtlich wasserdichter ist als lohgares, ohne deshalb seine Porosität zu verlieren. d. Red.) — Die Deutsche Gerber-Zeitung 1880 XXIII Nr. 14 bringt in einem durchaus ruhig und objektiv gehaltenen Artikel mit der *Ueberschrift* „Ueber die Zukunft der Eichenschälwaldkultur in Deutschland mit Rücksicht auf die Mineral-

gerbung“ und *unterschrieben* von dem Vorstand des Centralverbandes der deutschen Lederindustriellen das Urtheil: „dass das nach Heinzerling hergestellte Leder in seiner jetzigen Gestalt wenig brauchbar und durchaus nicht geeignet ist, dem lohgaren Leder in irgend einer Weise Concurrenz zu machen.“ — H. Putz[1]) (Rektor der Kreisrealschule in Passau), liess sich die Anwendung von in Aetzkalilaugen gelösten Keratinverbindungen (Haare, Wolle, Horn, Klauen, Federn etc.) in der Weissgerberei patentiren (D. R. P. Nr. 4389). Albuminate gehören an und für sich bei geeigneten physikalischen Eigenschaften zu den besten Mitteln, thierische Haut in Leder zu verwandeln. Unter den sich zu dieser Verwerthung darbietenden Eiweisskörpern kommt zunächst in Betracht das Blut der Schlächtereien, welches in reichlicher Menge zu haben ist. Die unlöslichen Proteïnkörper lassen sich mit gleichem Vortheil verwenden, wenn sie in ätzender Natronlauge gelöst werden, z. B. Fibrin, Kleber der Stärkefabriken, Fleischfaser der Fleischextraktfabriken, sodann auch die sogen. Keratinverbindungen, nämlich Haare, Wollabfälle, Horn, Klauen, Federn u. dergl. In den alkalischen (Natron-)Lösungen dieser Körper lassen sich Oele und Fette leicht emulsioniren. Ueberdies sind dieselben mit etwas Ueberschuss an Aetznatron auch geeignet zum Enthaaren der Häute. Es wurden zunächst Versuche angestellt mit blondem Blutserum, mit stark gefärbtem Serum, wie es von den zerkleinerten Blutkuchen abläuft, mit weissen und braunen Haaren von Wiederkäuern, mit Kleber, bez. Mehl und mit Horndrehspähnen. Die enthaarten Häute werden zur Erlangung der Vorgare in einer verdünnten Lösung von Aluminiumsulfat und Kochsalz während einiger Tage liegen gelassen. Zweckmässig wird der Salzlösung Natriumcarbonat zugesetzt, bis ein bleibender Niederschlag zu entstehen beginnt. Das Blut oder die alkalische Lösung oben genannter Körper wird ziemlich concentrirt mit Oel oder Fett (nicht zu viel, 5 bis 10 Proc.) gemischt, auch wird etwas Mehl zugesetzt und dann wird durch eine mässig concentrirte Lösung von Aluminiumsulfat gefällt. Dieser Niederschlag wird in die vorbereitete Haut eingerieben, bis die Sättigung erfolgt ist, wozu eine viertel oder halbe Stunde genügt. Hierauf wird die Haut gut ausgedrückt und noch feucht mit etwas Oel oder Fett eingerieben. Sie kann sodann durch Auswässern von allen löslichen Theilen befreit werden. Wenn das Leder nahezu getrocknet ist, wird es gereckt und weiter zugerichtet. Zur Erzeugung der Albumin- und dergleichen Niederschläge kann anstatt des Aluminiumsulfats jedes andere Salz der Schwermetalle verwendet werden, z. B. Eisenoxydsalze. Indess verdient vor der Hand das schwefelsaure Aluminium aus verschiedenen Gründen den Vorzug. Es ist sehr billig, in beliebiger Menge zu erzeugen; eine oxydirende Wirkung auf die Faser oder das Albumin ist bei ihm durchaus nicht zu fürchten und es verändert die

1) H. Putz, Patentschrift Nr. 4389. (Auszüge daraus: Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 712; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 275; Industrie-Blätter 1879 Nr. 33 p. 297.)

natürliche Farbe der Faser nicht. Die Gerbung ist wasserfest; sie giebt dem Leder satte Gare und einen sehr schönen Schnitt, grosse Geschmeidigkeit und vorzügliche Zähigkeit. Merkwürdig ist, dass der Blutfarbstoff und auch der braune Farbstoff der Haare die natürliche Farbe der Faser nur unmerklich alterirt. Die Blutkörperchen scheinen nicht in die Haut vordringen zu können, sie bleiben an der Aussenseite hängen und werden beim Zurichten mit der äussern Schicht abgestossen. Es kann also auch dem Leder jede gewünschte Farbe gegeben werden. Mit der Einführung des Verfahrens in die Praxis ist der Patentträger gegenwärtig beschäftigt. — Die Beschleunigung des Gerbprocesses der Häute sucht E. Ador[1]) durch die Eigenschaft der Phosphorsäure, die Fällung des Albumins durch Tannin zu verhindern, herbeizuführen. Er theilt einige dahin abzielende Versuche mit, die zu befriedigenden Resultaten geführt haben. Es soll bei diesem Process die Durchdringung der Häute durch die Gerbstofflösung rascher erfolgen und ausserdem, da eine Fällung und Schliessung der Haut durch die Eiweissstoffe nicht zu befürchten ist, eine weit concentrirtere Gerbstofflösung als ohne Phosphorsäure zur Verwendung kommen können. Doch hat man, um eine Gewichtsabnahme der Häute durch Austritt der gelösten Eiweissstoffe zu verhindern, eine Bewegung der Gerbflüssigkeit zu vermeiden. —

Herstellung von künstlichem Leder. Die *Oriental Leather and Leatherette Comp.*[2]) (in London) hat sich neuerdings zwei Methoden zur Darstellung von künstlichem Leder in Deutschland patentiren lassen. Nach der *einen* (D. R. P. Nr. 4516) wird Filz oder filzartiges Fabrikat verwendet, vorzugsweise solches, in welchem die Fasern durch eine Kautschuklösung verbunden sind. Wenn verhältnissmässig dunkle Farben verlangt werden, so wird der Filz durch die ganze Masse gefärbt; es wird dazu der betreffende Farbstoff mit einer schwachen Auflösung von Leim gemischt und das Material zwischen zwei Walzen durchgeführt, die in diese Farbe tauchen. Sobald der Filz trocken ist, wird er mit einer Lösung von 1 Kilogrm. gewöhnlichen Leims in 4,5 Liter Wasser behandelt, nach dem Trocknen der Leimung ein- oder mehrmals mit einer gut trocknenden Oelfarbe und nach deren Trocknen mit einer schwachen Auflösung von Schellack (? d. Red.) in Wasser bestrichen. Endlich ertheilt man ihm mittelst gravirter Walzen etc. die gewünschte Narbung, deren Spitzen noch mit einem harten, trocknenden Firniss gefirnisst werden können. Auf die Oberflächen des Filzes wird mittelst eines elastischen Bindemittels Webstoff befestigt und zwar wird von dem Bindemittel bedeutend mehr genommen als zur Bindung nöthig ist, um das Fabrikat biegsamer zu machen. Das Bindemittel wird dadurch hergestellt, dass Leim oder Gelatine in der

1) E. Ador, Monit. scientif. 1879 Nr. 450 p. 668; Chemic. News 1879 XL Nr. 1024 p. 23; Industrie-Blätter 1879 Nr. 39 p. 354.

2) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 274; Industrie-Blätter 1879 Nr. 32 p. 293.

Wärme in der gerade genügenden Menge Wasser gelöst werden, dazu 25 bis 50 Proc. Glycerin, je nach der Stärke des Leims und des Glycerins zugesetzt und hierauf so lange gekochtes Leinöl mit anderm vegetabilischen oder mineralischen Oel eingerührt wird, als noch eine Vermischung stattfindet. Hört die Vermischung auf, so muss mehr Gelatine und ca. 1 bis 5 Proc. doppeltchromsaures Kali oder Ammoniak zugesetzt werden. Dieses Bindemittel wird durch Walzen auf die Oberflächen des Materials aufgetragen. Der fertige Stoff wird einige Tage trocknen gelassen und dann in einer Walzenpresse behandelt, um das Bindemittel mehr auszudehnen und dem Fabrikat eine gleichmässige Narbe und grössere Biegsamkeit zu geben. Das *zweite* Verfahren der oben genannten Gesellschaft (D. R. P. Nr. 4976) beruht auf Anwendung von starkem, langfaserigem Papier, dem bei der Herstellung oder nach derselben die gewünschte Grundfarbe ertheilt wird. Dann erhält das Papier auf der Oberfläche diejenige Farbe, welche das herzustellende künstliche Leder haben soll, und wird wasserdicht gemacht durch schwache Auflösungen von ca. 1 Kilogrm. Schellack in ca. 4,5 Liter Naphtaspiritus oder besser in ebensoviel Wasser. Schellack soll sich nach Angabe der Patentschrift in Wasser bei längerm Kochen vollständig auflösen (? d. Red.). Um dem Papier eine grössere Geschmeidigkeit zu geben, wird es mit Glycerin behandelt und zwar wird, wenn das Papier durch Eintauchen gebeizt oder gefärbt wird, auf 15 Liter des Farbstoffes oder der Auflösung desselben ca. 1 Kilogrm. Glycerin beigemischt, wird aber das Papier auf andere Weise, als durch Eintauchen, gefärbt oder gebeizt, so wird das Glycerin durch Bürsten etc. in die Oberfläche des Papiers gearbeitet, oder das Papier in eine Auflösung von 2 Th. Glycerin und 1 Th. Wasser getaucht. Das zubereitete Papier wird mit einer Narbe versehen, indem von dem Leder, welches nachgeahmt werden soll, ein Abdruck gemacht wird auf einem passenden Material, z. B. Schellack oder einer Mischung davon, welche auf eine starke Metall- oder andere Platte aufgetragen wird. Auf diese negative Form legt man das präparirte Papier und darauf eine Kautschuk- oder eine Guttapertjadecke und setzt es dann einem starken Druck unter einer Presse aus. Sollen auf diese Weise nicht allein Papierstücke in gewissen kleinen Abschnitten fabricirt werden, sondern grössere Längen davon, so lässt man jeden Abdruck ein wenig den frühern überragen, damit die Uebergänge von einer Pressung zur andern unbemerkbar werden. Nachdem das Papier von der Form abgenommen ist, werden die Spitzen oder Narben der gepressten Oberfläche geglättet, polirt, lackirt oder gefirnisst, um die Nachahmung vollständig zu machen, und schliesslich wird es durch Auflösung von Schellack vermittelst Bürsten etc. wasserdicht gemacht. — Ein Verfahren zur Gerbung von künstlichem Leder liessen sich Micklewood, Friend und Rabley[1])

---

1) Micklewood, Industrie-Blätter 1879 Nr. 25 p. 218; Berichte der österreich. Gesellschaft zur Beförderung der chem. Grossindustrie 1879 Nr. 1/2 p. 28; Chem. Zeit. 1879 Nr. 3 p. 32; 19 p. 19.

(in Paris) patentiren (D. R. P. Nr. 3128). Das Wesentliche des Verfahrens besteht in der Herstellung von Leder aus Lederabfällen aller Art. Nachdem die Lederabfälle gereinigt worden, setzt man dieselben der Wirkung von Natronlauge, oder einer andern alkalischen Lauge aus, von einer Stärke, welche sich nach der Dicke und der Natur des zu behandelnden Leders richtet. Die Zeit der Einwirkung der Lauge richtet sich ebenfalls nach der Natur der Lederabfälle. Das Alkali wird für dickes Leder im Verhältniss von 4,5 Kilogrm. auf 50 Kilogrm. Leder und für dünnes Leder im Verhältniss von 3 Kilogrm. auf je 50 Kilogrm. Leder angewandt. Je mehr Alkali zur Verwendung kommt, desto härter wird das Leder. Wenn das Alkali die beabsichtigte Wirkung ausgeübt hat, was an dem beträchtlichen Erweichen und an dem Gallertartigwerden des Leders erkennbar ist, so nimmt man das Leder aus der Lauge, und nachdem dasselbe von allen chemischen Stoffen befreit worden, bringt man es mit Wasser in einen Lumpenwolf, in welchem es nach einigen Stunden in eine homogene, breiartige und faserige Masse umgewandelt wird. Dieser Brei wird alsdann in einen Behälter gebracht, von wo aus man ihn in durchlöcherte Formen füllt, in welchen ihm durch Druck oder durch Herstellung eines theilweisen Vacuums der Ueberschuss an Feuchtigkeit entzogen wird. Die einzelnen Platten werden, nachdem man sie aus den Formen genommen hat, zum Trocknen aufgehängt. Wenn dieselben beinahe getrocknet sind, gerbt man sie, wenn nöthig, von neuem in einer Gerbstofflösung, in welcher Kochsalz in dem ungefähren Verhältniss von 150 Grm. auf 4 Liter aufgelöst ist; man kann jedoch das Salz mit gleichem Vortheil auch nach dem Gerben anwenden. Nachdem man die Blätter von neuem aufgehängt und getrocknet hat, lässt man sie zum Schlusse zwischen schweren Walzen hindurchgehen, worauf sie fertig sind. Es eignet sich besonders für Absätze und für die Brandsohlen von Schuhen und Stiefeln, doch kann es mit gleichem Vortheil auch für andere Zwecke verwandt werden, da es sich in alle Formen bringen lässt. — Künstliches Leder stellt E. E. Floyd[1]) (in Boston) nach einem Patent (E. P. Nr. 2018) auf folgende Weise dar. Baumwollgewebe wird nach einander mit mehreren dünnen Schichten einer Masse überzogen, welche dargestellt wird, indem man Kautschuk in Naphta löst und geeignete Mengen Schellack, Zinkweiss, Thon und Gyps hinzusetzt. Darauf wird ein Ueberzug von mit einem Farbstoff, namentlich Anilinfarbe, versetztem Magnesiumsilicat und dann ein Firnissanstrich gegeben. Schliesslich passirt das Gewebe eine Presse. — Ch. E. Seymour[2]) (in Montreal) tränkt zum Härten und Wasserdichtmachen von Leder dasselbe mit einer Lösung von Harz in Petroleum ohne Anwendung eines fetten Oeles. Dieses Verfahren ist in England patentirt (E. P. Nr. 2046). — P. Jaques und A. Sauval[3]) liessen sich ein

1) E. E. Floyd, Chem. Industrie 1879 Nr. 9 p. 324.
2) Ch. E. Seymour, Chemic. News XL Nr. 1024 p. 23.
3) P. Jaques und A. Sauval, Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 56.

Eigelbsurrogat in der Weissgerberei patentiren (D. R. P. Nr. 3644). Es wird Eibischwurzelschleim auf die Consistenz des Eigelbes eingedickt; man gebraucht denselben wie das Eigelb, als Beimischung in der Zurichtungs- oder Walkerbrühe, nachdem Wasser, Mehl, Alaun und Salz schon mit einander gemengt sind. Bei der Operation muss ein möglichst weiches Wasser verwendet werden. —

Literatur.

1) (F. A. Günther's) Deutsche Gerber-Zeitung. Organ des Central-Verbandes der deutschen Leder-Industriellen. XXIII. Jahrgang. Berlin 1880.

Leimbereitung.

Ein Surrogat für Hausenblase, sowie Gelatine und Leim stellt C. A. Sahlström [1]) (in Stockholm) (D. R. P.) aus Fischen und Fischabfällen durch Behandlung derselben mit Chlorkalk, Kaliumpermanganat und salpetrigsaurem oder schwefligsaurem Gas her [2]). Es werden dazu die Fische oder Fischtheile zuerst in frischem Wasser gut ausgelaugt und dann 3—4 Stunden in eine Lösung von etwa 85 Grm. Chlorkalk auf 25—30 Liter Wasser eingelegt. Nachdem sie abgespült sind, werden sie 30—40 Minuten lang mit einer Lösung von etwa 5 Grm. übermangansaurem Kali auf 25—30 Liter Wasser behandelt und danach der Einwirkung von salpetersauren Gasen ausgesetzt, welche durch Erwärmung von etwa 300 bis 400 Grm. Salpetersäure auf je 40 Kilogrm. Rohmaterial erzeugt werden. Man kann aber auch dieses Gas vorerst durch Wasser absorbiren lassen, wie dieses in der Zuckerfabrikation geschieht, oder statt der salpetrigen Säure schwefligsaures Gas verwenden, welches man durch das Verbrennen von etwa 200 Grm. Schwefel auf je 40 Kilogrm. Rohwaare erzeugt. Das so behandelte Material wird endlich abgespült und die zu Hausenblasesurrogat bestimmten Theile werden von ihren äusseren Häutchen befreit und bei schwacher Hitze getrocknet und gepresst. Die zu Gelatine oder Leim bestimmten Theile werden dagegen 10—12 Stunden lang einer Temperatur von 40—50° C. ausgesetzt, wodurch sie grösstentheils aufgelöst werden; diese Masse treibt man dann durch einen Durchschlag oder ein Sieb, lässt sie einige Stunden stehen und trocknet sie endlich, wie in der Leim- oder Gelatinefabrikation üblich ist. — Danilewsky [3]) lieferte eine Beschreibung der Bereitung des Fischleims (Russland liefert gegenwärtig circa 2000 Kilo Fischleim oder Hausenblase im Werthe von 600,000 Rubel). — Eine Untersuchung verschiedener russischer Leimsorten wurde

1) C. A. Sahlström, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 237.
2) Jahresbericht 1878 p. 1171.
3) Danilewsky, Technologiste 1879 p. 515; Dingl. Journ. 234



vom sächsischen Ministerium des Innern [1]) veranlasst, nachdem dasselbe in Erfahrung gebracht, dass derartiger Leim zuweilen „zur Garnirung von Backwaaren" verwendet werde. Die Leimproben wurden entnommen aus Zittau, Bautzen, Zwickau, Freiberg, Dresden, Leipzig und Mittweida. Es ergab sich, dass von 8 untersuchten Sorten weissen russischen Leimes 6 grössere und geringere Mengen von Bleiweiss (zwischen 3,12 und 13,44 Proc.) und 2 wägbare Mengen Zinkweiss (6,95 und 7,33 Proc.) enthielten [2]). Als dem Leime nahestehend wurde Tafelbouillon untersucht. Dieselbe bildete einen grünbraunen festen Block, durch äusseres Ansehen gerade nicht anreizend zum Genuss, und war zwar frei von Bleiweiss und Zinkweiss, enthielt aber 0,05 Proc. Kupferoxyd, vermuthlich von den Apparaten, in welchen sie dargestellt worden war. Ihr Hauptbestandtheil war brauner Knochenleim. Von Interesse war die Beantwortung der weiteren Frage: ob das beigemischte Blei- oder Zinkweiss aus der Lösung des Leimes sich vollständig ausscheiden werde, oder ob grössere oder geringere Mengen Bleiweiss im Leime verbleiben. Zur Beantwortung dieser Frage wurden von verschiedenen Proben je 50 Grm. in Wasser 24 Stunden lang eingelegt und, nachdem sie zu einer Gallerte aufgequollen, bei 50° C. im Wasser gelöst; diese Lösung wurde durch Zufügen von warmem Wasser bis auf die Menge eines Liters gebracht und so das Verhältniss von 1 Theil Leim auf 49 Theile Wasser, d. h. eine 2procentige Lösung, hergestellt. Alle Sorten erschienen bei 20° C. dünnflüssig und wurden bei dieser Temperatur in Glascylinder eingelassen. Es erfolgte keine vollständige Klärung. Die Blei- oder Zinkverbindungen schieden sich nicht vollständig ab, trübten vielmehr auch nach mehrtägiger Ruhe die Flüssigkeit, so dass sie schwach milchig erschien. — Bei grösserer Verdünnung erfolgte die Ausscheidung nur wenig vollständiger, die Leimlösung wäre aber dann nicht mehr den Verbrauchszwecken entsprechend gewesen. — Aus der weiteren Untersuchung ging hervor, dass Bleioxyd wie Zinkoxyd sich in der Leimflüssigkeit auflösen; die Menge des Metalloxydes, welche sich löst, war sehr verschieden und richtet sich nach der Beschaffenheit des Leimes. Je geringwerthiger der Leim ist (d. h. je grösser die Menge der in demselben vorhandenen Zersetzungsprodukte: Leucin, Glycocoll — ist, welche Bleioxyd und Zinkoxyd zu lösen vermögen), desto grösser ist die Menge der gelösten Metallverbindungen in der Leimflüssigkeit, — je reiner und besser der Leim ist, um so weniger Metalloxyd wird in demselben gelöst. — Durch diese Untersuchungen, welche das sächsische Ministerium des Innern in metallographischen Abdrücken an die Bezirksärzte vertheilt hat, ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass die klaren Leim-

1) Gesundheit 1879; Industrie-Blätter 1879 Nr. 33 p. 301; Chem. Zeit. 1879 Nr. 27 p. 369.

2) A. Faisst fand in russischem Leim Zinkweiss 1,6 und Bleisulfat 2,3 bis 4,1 Proc. Auch Bleichromat wurde im Leim bis in der Menge von 8 Proc. gefunden. In amerikanischem Leim fand S. Dana Hayes (Jahresbericht 1874 p. 952) 1,12 Proc. Zinkoxyd.

lösungen stets Blei oder Zink in gelöstem Zustande, mithin so, dass es vom Organismus mit Leichtigkeit aufgenommen werden kann, und in grösseren Mengen giftig wirken muss, — enthalten. Der russische Leim darf daher für Backwaaren nicht verwendet werden. Die Zufügung genannter Metallverbindungen ist als eine Fälschung des Leimes anzusehen, — als eine Fälschung, welche der echte russische Leim nicht zeigt. In Russland wird der Leim so fabricirt, dass man etwas phosphorsauren Kalk oder Kreide, oder am häufigsten Knochenasche, dem durchsichtigen Knochen- oder Hautleim, welcher sich durch grosse Bindekraft auszeichnet, beifügt. Die deutschen Leimfabriken versuchen dieses Erzeugniss der russischen Industrie nachzuahmen, nehmen aber statt der unschädlichen Mineralstoffe Bleiweiss oder Zinkweiss als Beimischung. Es bleibe dahingestellt, ob dies von deutschen Fabrikanten aus Unkenntniss geschieht, oder ob die schweren Metalloxyde den leichteren Erden in betrügerischer Absicht vorgezogen werden, um das Gewicht der Waare künstlich zu erhöhen. — J. M. Eder[1]) veröffentlichte eine Arbeit über das Verhalten des Leims (und der Kohlenhydrate) gegen Chromate unter dem Einflusse des Lichtes. — Georg Fischer[2]) (in Höchst) giebt in dem „Zolltarif für Chemikalien" einen Ueberblick über die wirthschaftlichen Verhältnisse der Fabrikation von Leim und Gelatine. — Ed. Fleck[3]) (Fabrikdirektor in St. Petersburg) schildert eingehend die Fabrikation künstlicher Perlmutter- und Marmorimitationen aus Leim. —

Firnisse, Schmieröle und Kitt.

C. T. Kingzett[4]) theilt die Ergebnisse seiner Versuche über die Oxydation gewisser ätherischer Oele, insbesondere des Terpentinöls mit. Er erinnert zunächst an die früher von ihm beobachtete Thatsache, dass alle terpenartige Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$ bei der Oxydation unter Anwesenheit von Wasser zur Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd Anlass geben, und dass ebenso auch das Menthen $C_{10}H_{18}$ sich verhält, dagegen trifft dies nicht zu für die Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{15}H_{24}$. Des Weiteren sind nach den Beobachtungen von Oppenheim und J. Wright alle Terpene befähigt, unter geeigneten Bedingungen Cymen ($C_{10}H_{14}$), und zwar, wie es scheint, stets dasselbe zu liefern. Endlich soll nach Fittica Cymen als normal Propyl-Methyl-Benzol anzusehen sein, in welchem das Methyl und das Propyl in der Parastellung zu einander sich befinden. Diese Beziehungen zwischen dem Cymen und den verschiedenen Terpenen

1) J. M. Eder, Journ. f. prakt. Chemie 19 p. 294; Chem. Centralbl. 1879 p. 453.
2) Der Zolltarif für Chemikalien, Berlin 1878 p. 14.
3) Ed. Fleck, Dingl. Journ. 231 p. 532.
4) C. T. Kingzett, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1022 p. 279 (im Auszuge Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 288).

werden noch inniger durch die Thatsache, dass auch das Cymen selbst mit Sauerstoff und Wasser Wasserstoffsuperoxyd liefert. Bei näherer Untersuchung des Absorptionsvermögens der verschiedenen *Terpentinöle* für Sauerstoff hat sich ergeben, dass dasselbe ein sehr wechselndes ist, und dass die Oele, wenn die Oxydation eingeleitet worden, im weiteren Verlauf des Processes den durchgeleiteten atmosphärischen Sauerstoff bei weitem rascher absorbiren, als dies zu Anfang geschieht. Aus folgender Tabelle ergeben sich die grossen Unterschiede im Absorptionsvermögen der im Handel vorkommenden Terpentinöle:

	absorbirt c.
Russisches Terpentinöl	100,0 Vol. O
Schwedisches Terpentinöl	100,0 „ „
Schweizer Terpentinöl	89,4 „ „
Amerikanisches Terpentinöl	78,9 „ „
Eucalyptusöl	75,0 „ „
Verfälschtes schwedisches Terpentinöl	52,6 „ „
Destillirtes amerikanisches Terpentinöl	42,1 „ „

Bei der Behandlung der Terpentinöle mit Wasser und Gebläseluft gehen in das Wasser, Wasserstoffsuperoxyd, Essigsäure und eine sauerstoffhaltige Substanz über, die beim Verdampfen des Wassers zurückbleibt und sich auszeichnet durch ungewöhnliche antiseptische Eigenschaften. Auf diese Substanz, vereint mit Wasserstoffsuperoxyd, beruhen die Wirkungen des unter dem Namen Sanitas in den Handel gebrachten Terpentinöl-Wassers. Die Analyse dieses Körpers, der übrigens nicht rein dargestellt werden konnte, führte zur Formel $C_{10}H_{18}O_3$. Er ist zum kleinen Theil in Wasser löslich und reducirt wie Dextrose die Fehling'sche Lösung. Bei der Destillation schmilzt die Substanz zunächst und lässt dann ein farbloses, zu einer weichen krystallinischen Masse erstarrendes Oel übergehen, diesem folgt ein lichteres und dunkleres Destillat, und schliesslich treten in der Retorte grünlich gefärbte Dämpfe auf, als Rückstand bleibt eine asphaltartige Masse. —

C. Häussermann[1]) (in Stuttgart) veröffentlichte eine Monographie über das Colophonium (und dessen technische Verwendung), aus welcher wir im Nachstehenden einen Auszug geben. Mit dem Namen Colophonium bezeichnet man eine gelbe bis braune, durchscheinende glasglänzende Masse von muschligem Bruch, die in der Kälte ziemlich spröde ist, beim Erwärmen zuerst weich und klebrig wird, und endlich bei einer Temperatur von ungefähr 130° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt. Als eine weitere bemerkenswerthe Eigenschaft ist seine Unlöslichkeit in Wasser hervorzuheben; dagegen löst es sich leicht in Alkohol, Benzin und in den meisten Oelen auf. Man gewinnt das Colophonium, indem man Terpentin der Destillation unterwirft. Wenn man ein gewisses Quantum Terpentinöl abgezogen hat, so unterbricht man die Operation und entleert den Kessel, der zu diesem Zweck mit einem am Boden angebrachten Rohr und Ablasshähnen versehen ist, und lässt

1) C. Häussermann, Württemberg. Gewerbebl. 1879 Nr. 7 p. 57; p. 66; Industrie-Blätter 1879 Nr. 18 p. 153.

die Masse erkalten, die dann das rohe Colophonium bildet. Zum Zweck der Reinigung wird es gewöhnlich noch einmal bei möglichst niedriger Temperatur umgeschmolzen und im geschmolzenen Zustand durch ein Drahtsieb geseiht. Man füllt hierauf die noch flüssige Masse in Holzfässer, in denen sie später direkt versendet wird. In dieser Form bildet sie nach dem Erstarren das gewöhnliche Colophonium des Handels. Man unterscheidet hauptsächlich das amerikanische und das französische Colophonium. Das letztere zeichnet sich vor den andern Sorten durch seine hellgelbe Farbe und Reinheit aus, während namentlich das amerikanische oft ziemlich dunkelbraun gefärbt ist. Für viele Zwecke, besonders zur Darstellung von Harzöl, ist dies aber ohne Bedeutung. Das Colophonium wird hauptsächlich von Hamburg und London aus in den Handel gebracht. Sein Preis ist bedeutenden Schwankungen unterworfen, und es war derselbe namentlich während des amerikanischen Krieges ein ziemlich hoher. Seither ist jedoch ein stetiger Rückstand eingetreten, und es stellen sich 100 Kilogrm. in Hamburg auf 9—10 M. Die Verwendung des Colophoniums ist eine ziemlich bedeutende. Abgesehen von einer kleinen Quantität, die in der Lackfabrikation und als Geigenharz gebraucht wird, dient es hauptsächlich zur Darstellung des Bierbrauerpechs und zur Gewinnung des sogenannten Harzöles, welch' letzteres zu Wagenfett und Schmieröl, sowie als Surrogat für Leinöl verbraucht wird. Für die Darstellung des Bierbrauerpechs bedient man sich der besten Sorten von Colophonium. Das Brauerpech dient bekanntlich dazu, die Lager- und Versandtfässer der Bierbrauer inwendig mit einer Harzschicht zu überziehen, welche den Zweck hat, das Bier vor Gährungspilzen etc. zu schützen und dasselbe zu conserviren. Dieses Ueberziehen resp. Auskleiden der Fässer mit einer Harzschicht geschieht durch die bekannte Operation des Ausbrennens der Fässer mit Brauerpech. Behufs Darstellung dieses Peches schmilzt man sorgfältig ausgelesenes Colophonium in einem offenen Kessel, wobei man die Temperatur nicht höher steigert, als nöthig, und setzt nach dem Schmelzen ungefähr 10 Proc. des Gewichtes an gereinigtem Harzöl, das weiter unten ausführlicher besprochen werden wird, zu. Um nun diesem Peche eine passende Farbe zu geben, mischt man dieser Masse, während sie noch flüssig ist, unter fleissigem Umrühren ungefähr 5 Proc. einer Mineral- oder Erdfarbe bei. Wenn die Masse gleichmässig mit der Farbe gemischt ist, füllt man sie in Kübel oder Kisten aus, und bringt sie dann in diesem Zustande in den Handel. Häufig setzt man dem geschmolzenen Colophonium vor dem Eingiessen des Harzöles etwas Wasser zu, um es heller zu machen, oder um es, wie man mit einem technischen Ausdruck sagt, zu „bleichen". Wie für Bierbrauerpech, so wird das Colophonium auch noch zur Herstellung einiger anderen Pechsorten, wie Fackelpech etc. verwendet. Auch zur Herstellung von billigem Heftlack, einem Surrogat für geringe Siegellacksorten, wird es verwendet, indem man [illegible] Kilogrm. Colophonium schmilzt, 8—10 Kilogrm. Harzöl [illegible] die flüssige Masse 40 Kilogrm. feingesiebten Schwerspath [illegible]

Kreide einarbeitet. Zum Färben setzt man dann, je nach der gewünschten Nüance, Englischroth, Mennige oder Zinnober zu. Dieser Lack hält sehr gut auf grobem Papier. Das oben erwähnte Harzöl, welches in ziemlich grossem Maassstabe fabricirt wird, ist ein Produkt der trockenen Destillation des Colophoniums. Diese Destillation wird in eisernen Kesseln vorgenommen, die mit Helm und kupferner Kühlschlange versehen sind. Man füllt den Kessel nur zu 3/4 mit geringen Sorten des amerikanischen Harzes an, um ein Uebersteigen zu verhüten, verschliesst dann das Mannloch und heizt langsam an. Nach einiger Zeit geht eine gelbe, stark riechende Flüssigkeit, zugleich mit Wasser gemengt, über, während sich gleichzeitig viel brennbares Gas entwickelt, das man entweder durch ein Abzugsrohr über das Dach hinaus in die Luft leitet, oder aber zweckmässiger in einem Gasometer auffängt, um es zu Beleuchtungszwecken in der Fabrik selbst zu verwenden. Die während dieser Zeit übergehende Flüssigkeit, welche man mit dem Namen Pinolin bezeichnet, wird nach der Trennung vom Wasser gereinigt, und dient als Beleuchtungsmaterial oder als Terpentinöl-Surrogat. Nach einigen Stunden ist die Destillation der Essenz beendet, und es beginnt ein dickes, weisses, fluorescirendes Oel überzugehen, das eigentliche Harzöl, welches man in Fässern auffängt. Man erhält aus 100 Kilogrm. Colophonium ungefähr 5 Kilogrm. Pinolin, 70 Kilogrm. Harzöl, 10 Kilogrm. Kesselrückstand und 15 Kilogrm. Gas und Wasser. Das Harzöl dient nun, wie schon erwähnt, zur Darstellung des Bierbrauerpeches, sowie ferner zur Fabrikation des Wagenfettes und in der Buchdruckfarbenfabrikation. Zur Anfertigung der gewöhnlichen Sorten Wagenfett mischt man Harzöl mit ungefähr 50 Proc. gelöschten, fein gesiebten Kalkes, und setzt dieser bald dick werdenden Masse je nach den Umständen Rübölsatz, Paraffinöl, Vulkanöl und ähnliche billige Produkte zu. Für die feineren Sorten kocht man häufig eine kleine Quantität Harzöl mit Kalk und mischt diesen sogenannten Ansatz mit einer grösseren Partie Harzöl, dem man vorher bis zu 50 Proc. Paraffinöl beimengt. Ausser zu dem halbfesten Wagenfett wird das Harzöl auch als flüssiges Schmiermaterial verwendet, indem man es einfach mit Rüböl, Vulkanöl etc. mischt. In der Buchdruckfarbenfabrikation wird es oft als Surrogat für Leinöl zum Anreiben der Druckerschwärze benutzt, und in neuerer Zeit ist es auch gelungen, dasselbe für Zwecke der Firnissfabrikation nutzbar zu machen. —

O. Helm[1]) untersuchte Bernstein[2]) und fand darin 0,26 bis 0,42 Proc. Schwefel. (Man wird wol annehmen können, dass der Schwefelgehalt des Bernsteins, der doch jedenfalls aus einem schwefelfreien Harze sich gebildet hat, die Ursache der Härte und sonstiger charakteristischer Eigenschaften des Bernsteins sei. Eine künstliche Erzeugung bernsteinähnlicher Harze durch Schwefeln (Vulkanisiren)

1) O. Helm, Archiv der Pharm. 1878 213 p. 496; Dingl. Journ. 231 p. 477; Monit. scientif. 1879 Nr. 448 p. 463.

2) Vergl. Jahresbericht 1877 p. 1004.

gewisser Harze wie Copal, liegt demnach in dem Bereich des Möglichen. d. Red.) —

Das seit Jahren im Handel vorkommende Produkt der trocknen Destillation des Colophoniums, das Harzöl[1]), enthält noch grosse Mengen (ca. 20 Proc.) unzersetzten Colophoniums; es hat einen unangenehmen, dem des Holztheers ähnlichen Geruch, und besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, blau zu fluoresciren. Nach folgendem Verfahren, auf welches W. Kelbe[2]) in Karlsruhe ein Patent (D. R. P.) sich ertheilen liess, soll nun das rohe Produkt sowol von der letztgenannten Eigenschaft, als auch von dem unangenehmen Geruch und ganz besonders von dem Harzgehalt befreit und so zu einem guten und billigen Schmiermittel verwendbar gemacht werden können. Das Princip des Verfahrens besteht darin, dass das Colophonium mit Aetznatron verseift und dadurch in einen in Wasser löslichen Zustand übergeführt wird, um es dann auswaschen zu können. Ein geringer Ueberschuss von Aetznatron dient dazu, die bei der trocknen Destillation gebildeten Phenole aufzunehmen. Die leichter flüchtigen Bestandtheile, welche neben den Phenolen den unangenehmen Geruch des rohen Oels bedingen, werden durch längeres gelindes Erhitzen des gewaschenen Oels an der Luft verdampft und dabei schliesslich durch die oxydirende Wirkung der Luft der das Fluoresciren verursachende Stoff entfernt. Das rohe Oel wird zur Reinigung in einem mit einem Rührwerk versehenen eisernen Kessel, der nur zu etwa zwei Fünftel gefüllt werden darf, auf ungefähr 120° C. erhitzt. Dann werden unter Umrühren auf je 100 Kilogrm. Oel 16 Liter Natronlauge von 1,215 specifischem Gewicht zugesetzt. Es entsteht dabei zuerst eine Trübung, welche bei weiterm Zusatz der Natronlauge wieder verschwindet. Die Menge der zuzusetzenden Natronlauge ist je nach der Beschaffenheit des rohen Oels verschieden; im Allgemeinen wird so viel zugesetzt, als sich klar in dem Oel löst. Die entstandene Harzseife löst sich mit einem gewissen Wassergehalt klar in dem heissen Oel und dieser Wassergehalt wird ihr mittelst der Natronlauge von angegebener Concentration gerade geboten. Zugleich vermittelt sie auch die Lösung eines geringen Ueberschusses von Natronlauge, wodurch erreicht wird, dass die letztere mit dem Oel in möglichst innige Berührung kommt. Der Kesselinhalt wird dann etwa eine halbe Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Das dabei verdampfende Wasser ist von Zeit zu Zeit so zu ersetzen, dass der Inhalt des Kessels immer eine klare braune Flüssigkeit bildet. Ist zu viel Wasser zugesetzt, so scheidet sich die Lauge aus dem Oel ab; ist dagegen zu wenig Wasser vorhanden, so scheiden sich Klumpen von Harzseife ab, die sich später nur langsam wieder im Wasser lösen und dadurch die Operation verzögern. Das längere Erhitzen des Oeles mit der Lauge bietet die Sicherheit, dass

---

1) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 555; 1873 p. 865; 1879 p. 1132.

2) W. Kelbe, Chem. Industrie 1879 Nr. 12 p. 432; Chem. Zeit. 1879 Nr. 43 p. 629; Dingl. Journ. 235 p. 69; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 518.

alles vorhandene Harz verseift ist. Nach halbstündigem Sieden werden auf je 100 Kilogrm. Oel unter tüchtigem Umrühren 100 Liter Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit auf eine Temperatur von 50—60° C. gebracht. Es wird noch einige Zeit tüchtig gerührt und dann das Ganze der Ruhe überlassen. Dabei ist Sorge zu tragen, dass die Flüssigkeit immer die angegebene Temperatur behält. Erwärmt man nämlich die Seifenlauge über 65° C., so scheiden sich aus derselben färbende Substanzen aus, die dann vom Oel wieder aufgenommen werden. Lässt man die Temperatur unter 50° C. sinken, so bleibt das Oel nicht dünnflüssig genug, um sich rasch von der Lauge zu trennen. Ein zu grosser Ueberschuss von Natronlauge wirkt ähnlich wie zu hohe Temperatur. Durch Salzlösungen (also auch durch überschüssige Natronlauge) wird die Harzseife ausgefällt. Haben sich Oel und Lauge möglichst vollständig von einander getrennt, so wird die letztere abgelassen und das Oel noch zweimal mit je etwa 50 Liter warmen Wassers nachgewaschen. Dasselbe ist jetzt trübe von suspendirtem Wasser, riecht noch stark und zeigt noch die Eigenschaft des rohen Oels, blau zu fluoresciren. Um es von allen diesen Eigenschaften zu befreien, wird es in flache (eiserne) Gefässe gebracht und in diesen einige Tage bei 60—80° C. der Luft ausgesetzt. Das Wasser und die leichter flüchtigen Oele verdampfen, während zugleich die das Fluoresciren verursachende Substanz, wahrscheinlich durch oxydirende Wirkung der Luft, verschwindet. Das Oel darf jedoch weder zu hoch erhitzt, noch zu lange der Luft ausgesetzt werden, weil es sich in beiden Fällen durch weitergehende Oxydation roth färbt. Das so gereinigte Oel ist mehr oder weniger hell, gelb von Farbe, nahezu geruchlos, zeigt nicht mehr die Eigenschaft des rohen Oels, blau zu fluoresciren, und vor allem nicht mehr die, zu harzen. Die Farbe fällt um so heller aus, je rascher es nach der Destillation verarbeitet wird. Die Seifenlauge und die Waschwasser werden in einem Reservoir gesammelt und hier mit Kohlensäure gesättigt. Das dadurch in Klumpen sich abscheidende Harz kann wieder wie frisches Harz der Destillation unterworfen werden, um so wieder rohes Harzöl zu liefern. Die überstehende wässerige Lösung liefert beim Eindampfen kohlensaures Natron. Da sich das Colophonium schon mit Natriumcarbonat verseifen lässt, so lässt sich der grösste Theil der Natronlauge durch Soda ersetzen. In wie weit dies der Fall ist, müssen nähere Versuche erst noch zeigen. —

Walter P. Jenny[1]) (in Boston, U. S.) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 3577) auf ein Verfahren zur Darstellung eines harzähnlichen Körpers aus Abfallschwefelsäure der Petroleumreinigung. Die bei der Reinigung des Petroleums oder des Braunkohlentheeröls (in Paraffin- und Mineralölfabriken) abfallende Schwefelsäure wird mit dem gleichen Volumen Wasser vermischt, wobei sich zwei

1) Walter P. Jenny, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 106; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 53; Chem. Zeit. 1879 Nr. 13 p. 151; Dingl. Journ. 232 p. 285; Industrie-Blätter 1879 Nr. 12 p. 98.

Schichten bilden; die obere besteht aus einem übelriechenden dicken Oele, die untere aus verdünnter Schwefelsäure. Das Oel wird nach wiederholtem Waschen mit kochendem Wasser (zuletzt unter Zusatz von etwas Soda) der Destillation unterworfen. Nachdem die bis 250° siedenden Oele abdestillirt sind, wird durch eine geeignete Vorrichtung 48 Stunden lang ein Strom Luft durch das zurückgebliebene Oel geblasen, und zwar in der zur Destillation angewendeten Retorte. Bei dieser Operation wird der Sauerstoff der atmosphärischen Luft begierig von dem Oel absorbirt und letzteres verwandelt sich in eine Masse, welche nach dem Erkalten zu einem tiefbraunen, harzähnlichen Körper erstarrt. Eine andere Methode zur Erzeugung desselben Harzes besteht darin, dass die Rückstandsäure, welche das Oel aufgelöst enthält, mehrere Tage lang in einem geeigneten Apparate auf etwa 100—150° erwärmt wird, bis eine Probe beim Eingiessen in Wasser untersinkt. Darauf wird die Masse in Wasser gegossen und mit viel Wasser gewaschen, oder wenn nöthig, zuerst mit dem gleichen Volumen Petroleumäther versetzt. Im ersteren Falle scheidet sich das Harz auf dem Boden des Waschgefässes ab, im anderen Falle bleibt es in Naphta gelöst auf der Oberfläche der Säure schwimmen. Das Produkt, welches je nach dem Grade der Oxydation eine mehr oder weniger harte Beschaffenheit besitzt, ist in Wasser, Alkalien, Alkohol unlöslich, löst sich dagegen mit grösster Leichtigkeit in allen Fetten, thierischen und vegetabilischen Oelen, Naphta, Benzol, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, Terpentinöl und Schwefelsäure von 66° B. Mit Guttapercha oder Kautschuk in verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen, bildet es einen elastischen Körper, welcher als Isolirungsmaterial dienen kann. Ein bei der Reinigung von Petroleumbenzin erhaltenes, asphaltähnliches Harz zeigt ebenfalls die Eigenschaft, sich in den leichten Kohlenwasserstoffen des Petroleums zu lösen und damit einen brauchbaren Asphaltlack zu geben. — Moir Crane[1]) (in Manchester) nahm ein Patent (E. P. Nr. 146) auf ein Schmiermittel. Der bei der Destillation des Petroleums bleibende dicke dunkel gefärbte Rückstand (von 0,835—0,860 Volum-Gewicht) wird bei etwa 30° mit 5—20 Proc. concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Nach dem Waschen mit alkalischem Wasser ist die dicke Masse von lichter Farbe und ein guter Zusatz zu andern Schmiermitteln. — Boutigny[2]) empfiehlt vertikale Retorten zur Extraktion des Bitumens aus Asphalterde anstatt der bisher zu diesem Zweck verwandten horizontalen und geneigten Retorten. Seine Retorte besteht aus einem siebartig durchbrochenen schmiedeeisernen stehenden Cylinder, dessen Boden durch einen Rost ersetzt ist und dessen oberes offenes Ende zum Einfüllen des bituminösen Gesteins dient (enthält etwa 3—4 Proc. Bitumen) und durch einen passenden

1) Moir Crane, Chem. Industrie 1880 Nr. 1 p. 19.
2) Boutigny, Revue industrielle 1879 p. 54; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 206.

Deckel verschlossen werden kann. Dieser Cylinder ist dann wieder in geringem Abstand von einer zweiten schmiedeeisernen vollwandigen Röhre concentrisch umgeben, die von aussen durch die Verbrennungsgase einer nebenliegenden Feuerung spiralförmig umzogen und dadurch so stark erhitzt wird, dass der in ihm hängende, mit Asphaltgestein gefüllte Siebcylinder durch Bestrahlen auf eine für die Ausschmelzung des Bitumens genügend hohe Temperatur sich erhitzt. Man hat hierbei darauf zu achten, dass das Gestein hinlänglich feucht in die Retorte eingeführt wird, weil in der Anwesenheit des Wassers eine Sicherung gegen eine allzuhohe, auf das Bitumen etwa zersetzend einwirkende Temperatur gegeben wird. Bitumen, Oel- und Wasserdampf können nun nur durch den rostförmigen Boden, d. h. nach abwärts in ein untenstehendes Kühlgefäss entweichen, woselbst sie zur Verdichtung kommen. Es wird durch diese Vorrichtung das bei den horizontalen und geneigten Retorten häufig vorkommende Durchbrennen und die damit verbundene Zersetzung des ausgeschmolzenen Bitumens vollkommen vermieden und die Ausbeute um 25—30 Proc. gesteigert; es lassen sich Gesteinarten mit selbst nur 2 Proc. Bitumengehalt noch vortheilhaft verarbeiten. Der Apparat soll seit vier Jahren bereits in den Abruzzen zur Verarbeitung der dort Asphalt führenden Kalkgesteine im Gebrauch sein. — A. M. Gobin[1]) (in Lyon) stellt künstlichen Asphalt dar (E. P. Nr. 1865) aus weichem Bitumen aus Schiefern 15 Th., Theerpech 35 Th., Kokspulver 10 Th., Kalksteinpulver 130 Th., feinem Sand 160 Th. — Zur Herstellung von künstlichem Asphalt erhitzt man nach V. L. Daguzan[2]) (in Paris) (D. R. P. Nr. 4999) Steinkohlen- oder Holztheer in einem Kessel bis zur völligen Verdampfung des Wassers, fügt feingepulverten Marmor oder Kalkstein, welcher vorher geröstet wurde, und dann 5 Proc. Eisenoxyd, kieselsaures Kali, schwefelsauren Kalk u. dgl. hinzu und mischt innig. —

Zur Herstellung von Spirituslacken wendet J. Werner[3]) (in Mannheim) (D. R. P. Nr. 3235) ein Gefäss mit doppelten Wandungen an, in deren Zwischenräume Dampf eingeführt wird. Ein Thermometer mit Platindrähten versehen, schliesst, sobald die erforderliche Temperatur erreicht ist, einen galvanischen Strom, welcher nun selbstthätig die weitere Dampfzufuhr absperrt. — E. Schrader und O. Dumcke[4]) (in Königsberg) liessen sich *drei* Patente (D. R. P. Nr. 3678, 4706 und 6322) auf Firnissfabrikation sich beziehend, ertheilen. Das *eine* behandelt das Lösen von Kopal und Bernstein. Der Schmelzapparat, der mit überhitzter Luft oder Dampf erwärmt wird, ist mit einer Centrifuge combinirt, welche die

1) A. M. Gobin, Chem. Zeit. 1879 Nr. 17 p. 210.
2) V. L. Daguzan, Dingl. Journ. 232 p. 547.
3) J. Werner, Dingl. Journ. 231 p. 558.
4) E. Schrader und O. Dumcke, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 861; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 173; 6 p. 206; 12 p. 433; Chem. Zeit. 1879 Nr. 35 p. 490.

zuerst schmelzenden Theile der Harze entfernt, ehe dieselben der höheren Temperatur ausgesetzt werden, welche zum Schmelzen der übrigen Theile erforderlich ist. Das *zweite* bezieht sich auf den Apparat, aus welchem durch indifferente Gase, Wasserdampf oder Kohlensäure die Luft ausgetrieben und dadurch ein Dunklerwerden des Copals verhindert wird, das *dritte* erstreckt sich auf das Bleichen der Lacke (und Leinöl) mittelst Ozon. Die zu bleichenden Lacke, Lösungen von Bernsteincolophonium, Copal und anderen Harzen in Terpentinöl oder auch reines frisches Leinöl, werden in flachen Kästen mit Luft in Berührung gebracht, die mit Ozon möglichst reich beladen ist. Auf diese Weise bleicht man ganz dunkle Lacke in wenigen Tagen. Terpentinöl und Leinöl nehmen dabei so viel Sauerstoff auf, dass sie nachher bei der freien Berührung mit Luft in kurzer Zeit verharzen. Es dient auf diese Weise Ozon als Siccativ, und gestattet auch, dass so behandelte flüchtige Terpentinöllacke als fette benutzt werden können. (Die Anwendung ozonisirter Luft und isolirten Terpentinöls zum Reinigen und Bleichen von Oelen, Harzen etc., ist bereits *wiederholt* in Vorschlag gebracht worden. d. Red.) —

Fr. S. Barff[1]) (in Kilburn-London) nahm ein Patent (E. P. Nr. 1517) auf die Behandlung von Harzen und Oelen zur Herstellung von Firniss. Das Wesentliche des Patentinhaltes besteht in der Anwendung von überhitztem Dampf zum Schmelzen und beim Vermischen. Der Dampf circulirt in Röhren, die innerhalb des Schmelzkessels liegen. Mit Hülfe von leicht schmelzbaren Legirungen, Paraffin oder Schwefelsäure wird die Temperatur bestimmt und regulirt. Das Schmelzgefäss befindet sich auf der Schale einer Waage, so dass das ursprüngliche Gewicht und dasjenige nach den Zusätzen ohne weiteres bestimmt werden kann. — Zu Wagenlack findet gegenwärtig das Indulin (von O. Witt[2]) zuerst dargestellt, obgleich der Name von Caro herrührt) in grosser Menge Anwendung. —

P. Huth[3]) (in Wörmlitz) stellt ein selbst bei höchstem Dampfdruck nicht zersetzbares Maschinenschmieröl (D. R. P. Nr. 4210) dar, indem er in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen 10—19 Proc. ölsaurer Thonerde löst, welche er durch Umsetzung von Thonerdesulfat mit flüssiger Kali- oder Natronseife erhält. — H. C. Busse[4]) nahm ein Patent auf ein Verfahren zur Herstellung chinesischen Trockenöles (D. R. P. Nr. 7175). Nach der Patentschrift wird Leinöl durch Knochenkohle filtrirt, dann in flache Bleipfannen gefüllt und auf je 50 Kilo Oel mit 10 Kilo halbessigsaurem

1) Fr. S. Barff, Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 174.
2) Jahresbericht 1878 p. 1079.
3) P. Huth, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 394; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 Nr. 12 p. 198; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 173; Chem. Centralbl. 1879 p. 163.
4) H. C. Busse, Dingl. Journ. 235 p. 168.

Blei, 10 Kilo Mennige und 0,5 Kilo borsaurem Mangan versetzt. Das Gemisch wird mit einer Glasplatte bedeckt, dem Licht ausgesetzt, auf 122° erwärmt und 6 Stunden lang ein auf 122° erhitzter, 10 Proc. Wasserdampf enthaltender Luftstrom hindurchgeleitet. Das Oel wird nun in flache Blechkapseln gefüllt, welche in einem Blechcylinder aufgestellt werden, in dessen oberen Theil sich eine weithalsige Flasche mit je 1 Kilo Chloroform für 25 Kilo Oel befindet. Nun leitet man in den Cylinder einen 100° warmen Luftstrom und lässt die Luft durch ein Klappenventil am Boden wieder entweichen, worauf sich das Oel durch kräftige Oxydation innerhalb 8—10 Stunden in eine dicke, zähe Masse verwandelt. Inzwischen ist amerikanisches Terpentinöl kurze Zeit in einem verschlossenen Gefässe auf 300° erwärmt, dann mit 10 Proc. absolutem Alkohol vermischt. In diesem Gemisch löst man bei 100° gleiche Theile der elastischen Oelmasse und lässt absitzen. Von diesem Trockenöl soll eine geringe Menge genügen, Leinöl und Oelfarben rasch trocknend zu machen, so dass schon nach 18 bis 24 Stunden ein zäher, wie Kautschuk elastischer Ueberzug erhalten wird. — Ein bei der Mehrzahl der deutschen Regimenter eingeführtes Schmieröl „Waffenöl" zur Conservirung von Geräthen, Waffen etc. ist nach dem „Metallarbeiter" das als „Virginia" bekannte butterartige, gelbliche, der „Vaseline" sehr nahe stehende Mineralöl. Die „Virginia" schmilzt nach Sonnenschein bei 47°; bei 50° ist sie flüssig und erstarrt wieder bei 46°. In Aether ist dies Erdfett nur theilweise löslich; es ist säurefrei und nimmt auch nach Monaten bei verschiedenen, bis 110° steigenden Temperaturen keinen Sauerstoff auf[1]). — Zur Herstellung von Anstrichfarben mengt man nach A. E. Méry[2]) (in Paris) (D. R. P. Nr. 5065) 208 Grm. geschmolzenes, weisses Wachs mit 260 Grm. Glycerin, fügt eine Lösung von 12,5 Grm. Harz in Aether hinzu und dann nach und nach unter Umrühren 12,5 Grm. Ammoniakflüssigkeit. Nun setzt man noch eine Lösung von 25 Grm. Leim in etwa 260 Grm. Glycerin hinzu, verdünnt mit Wasser und rührt um bis zum Erkalten. Die mit dem so erhaltenen Teig gemischten Farben sollen mit Vortheil für Wasser- und Oelmalerei auf Geweben, Tapeten, Thonwaaren u. dgl. verwendet werden. — Johnston's Graphitöl, welches angeblich auch in Deutschland patentirt und durch G. Wiese[3]) in Berlin, SW. Gneisenaustrasse 113 I. zu beziehen ist, besteht nach der „N. Wchschr. f. d. Oel- und Fettwaarenhandel" aus einem Gemisch von mineralischem und vegetabilischem Oel, in dem feinvertheilter Graphit in Suspension erhalten ist. Dieses in Amerika seit längerer Zeit in Gebrauch befindliche Oel soll sich nun auch in Deutschland bewährt haben, so auf Eisenbahnen für Achsen von Tendern und Personenwagen, für Cylinder, Excenter der Locomotiven, weiter auch zum Oelen von Drehbänken,

1) Industrie-Blätter 1879 Nr. 26 p. 227.
2) A. E. Méry, Dingl Journ. 233 p. 176.
3) G. Wiese, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 401.

Transmissionen und Maschinen aller Art. Das specifische Gewicht des Oeles ist 0,89—0,99. Für Wagenaxen aller Art (Eisenbahnfahrzeuge ausgenommen) wird es consistenter geliefert und ist auch eine seifenartige Graphitwagenschmiere hergestellt. Die Verwendung des Graphitöls geschieht in der Weise, dass reine, sand- und staubfreie Baumwollabfälle mit dem Oel vollständig gesättigt und diese Fäden recht eng in die Büchse gepackt werden. —

In einem eingehenden Vortrag über die Prüfung von Schmierölen, welchen M. Albrecht[1]) im technischen Verein zu Riga hielt, wies derselbe u. A. darauf hin, dass die rein mineralischen Schmieröle die besondere Beachtung aller Maschinenbesitzer und Eisenbahningenieure verdienen. Sie haben allerdings bis jetzt noch nicht die allgemeine Verbreitung gefunden, die ihnen für die Zukunft zweifellos bevorsteht, da einestheils die Industrie, welche sich mit ihrer Herstellung beschäftigt, erst wenige Jahre alt ist, und anderseits der Umstand die Mineralöle als Schmieröle in Misskredit gebracht hat, dass vielfach mineralische Schmieröle in den Handel gelangten, die unvermischt als solche nicht zu brauchen waren, da ihnen vor Allem die zu diesem Zwecke nöthige Consistenz abging. Die hochsiedenden, unter dem Namen Paraffinöl bekannten Oele von der trocknen Destillation des Braunkohlentheeres, der bituminösen Schiefer, des Torfes, des galizischen Erdwachses, des Petroleums etc. waren sämmtlich zu dünn, um als Maschinenöle ohne Zusatz consistenterer Oele verwendet werden zu können. Um ihnen die fehlende Consistenz durch Zusätze zu geben, vermischte man sie mit Stoffen, die ihnen die Vorzüge, welche reines Mineralöl vor Vegetabilöl hat, wieder nahmen. So ist in Deutschland unter dem Namen Vulkanöl ein Produkt im Handel, welches einen grossen Theil rohen, unraffinirten Harzöles beigemischt enthält; selbstredend ist ein solches Gemisch ein höchst unvollkommenes und schädliches Fabrikat, da rohes Harzöl harzt und freie Pflanzensäure enthält. Noch verwerflicher ist natürlich das Lösen von amerikanischem Harz in Paraffinöl zur Erzielung einer grössern Dickflüssigkeit desselben, wozu man auch hier und da seine Zuflucht nimmt. Eines der bessern Produkte unter den Paraffinölen, das hochsiedende, raffinirte, gelbe Oel von der Destillation der schottischen Bogheadkohlen und Schiefer, wird von Coleman durch Zusatz von einer geringen Menge Kautschuk dickflüssig gemacht; für leichte Maschinen soll ein Oel genügen, welches $^1/_5$ bis $^1/_2$ Proc. Kautschuk gelöst enthält, für schwere Maschinen ein Zusatz von 1 bis 2 Proc. Kautschuk. Kautschuk ist ein stark eindickender Körper; doch wird ein so geringer Zusatz von dem Mineralöl gelöst gehalten werden. Auch das amerikanische Vulkanöl war noch kein genügend raffinirtes Produkt, um sich als brauchbares Schmieröl auf dem Markte behaupten und die Concurrenz mit den animalischen

1) M. Albrecht, Hübner's Zeitschrift für Paraffin- und Mineralöl-Industrie 1879 Nr. 13 p. 67; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 232, 242.

und vegetabilischen fetten Oelen erfolgreich bestehen zu können. Es war entweder ein hochsiedendes Destillationsprodukt des virginischen Petroleums oder ein natürliches Rohpetroleum, welches man unter den specifisch schwersten Rohpetroleumsorten aussuchte und durch ein- bis zweijähriges Lagern an der Luft von den leichtflüchtigen Oelen befreite. Die meisten Vulkanöle hatten ausserdem einen Zusatz von ca. 5 Proc. Rüböl. Wie erwähnt, waren sie theils zu dünn, theils auch zu unrein, um genügen zu können. Während man bisher glaubte, die hochsiedenden, specifisch schweren Nebenprodukte der Mineralölraffinerie mit geringen Mitteln und leichter Mühe zu Maschinenölen tauglich machen zu können, hat man dagegen neuerdings in den Vereinigten Staaten (z. B. bei Pittsburg und in Cleveland) und in neuester Zeit auch in Russland eine eigene Industrie begründet, die sich die Herstellung eines reinen Mineralschmieröls zur alleinigen Aufgabe stellt und nicht minder bedeutend zu werden verspricht wie die Industrie der Petroleumraffinerie selbst. Ein Mineralöl, welches ohne Zusatz anderer Oele oder Körper als Maschinenschmieröl mit Vortheil verwendbar ist, muss die folgenden Eigenschaften haben: 1) Es muss die nöthige Consistenz besitzen; 2) es darf nicht harzen; 3) es darf weder mineralische noch organische Säuren (Kreosote) enthalten; 4) es darf erst bei hoher Temperatur (nicht unter 150° C.) anfangen zu verdampfen und entzündlich zu sein; 5) es darf auch bei hohen Kältegraden keine Paraffinausscheidungen zeigen; 6) es soll nur einen schwachen Geruch besitzen. Entspricht ein Mineralöl diesen Anforderungen, so wird es jedem animalischen oder vegetabilischen fetten Oele vorzuziehen sein. In Folge des Mangels an Sauerstoff sind sie keiner Säure- oder Harzbildung ausgesetzt, werden also nie, auch bei hoher Temperatur nicht, Zersetzungsprodukte geben, welche die Metalle angreifen können. Von den animalischen und vegetabilischen Oelen gilt dies bekanntlich in keiner Weise. Abgesehen davon, dass man in den seltensten Fällen animalische oder vegetabilische Fette erhält, die ohne freie Säure sind, spalten sich auch neutrale Fette in die Säure und das Glycerin, wenn sie bei höherer Temperatur und unter Druck der Einwirkung des Wasserdampfes ausgesetzt sind. In hohem Grade findet z. B. diese Spaltung bei Anwendung von Talg zum Schmieren der Cylinderkolben im Dampfcylinder statt; sie wird hier noch befördert durch die Anwesenheit von Eisenoxyd an der Cylinderwandung, welches sich mit der freiwerdenden Oelsäure zu einer Eisenseife verbindet, und bietet durch Entfernung der die Cylinderwand schützenden Rostschicht zu neuer Rostbildung Anlass. Das Metall leidet dauernd unter dieser Einwirkung, und die entstandenen Metallseifen setzen sich als feste Rückstände an die Maschinentheile an. In geringerem Grade, aber doch auch merklich, erfolgt diese schädliche Spaltung der Fette auch in Berührung mit äusseren Maschinentheilen bei mässig warmer Temperatur und unter Einwirkung der Luftfeuchtigkeit. Mineralöle bleiben unter denselben Verhältnissen unverändert und haben keinen dieser Uebelstände im Gefolge. Ein fernerer, wich-

tiger Vorzug der Mineralöle ist der, dass sie auch bei strenger Kälte flüssig bleiben, während Olivenöl bei + 2,5 ° C., Rüböl bei — 3 ° bis 7 ° C. erstarrt. Man weiss, wie wichtig dieser Umstand namentlich für das Schmieren der Eisenbahnwaggonachsen ist; aber auch sonst bietet es mannigfache Unbequemlichkeiten dar, während des Winters genöthigt zu sein, die Oele stets in warmen Räumen lagern zu lassen. Schliesslich ist nicht zu vergessen, dass Mineralschmieröle für nichts Anderes Verwendung finden können, als eben nur zum Schmieren, daher keinen Verschleppungen ausgesetzt sind, wie sie bei Verwendung thierischer oder vegetabilischer Fette nicht zu den Seltenheiten gehören. Die in Amerika fabricirten Mineralschmieröle treten unter den Namen: *Lubricating Oil*, *Eclipse Oil*, *Globe Oil*, *Valvoline Oil* etc. im Handel auf. Mit Ausnahme des sogenannten *Natural Lubricating Oil*, welches im Vacuum eingedicktes, natürliches westvirginisches Oel ist, werden die übrigen Sorten mittelst complicirter, meist unter Patentschutz stehender Apparate durch Raffinerie der Rückstände der Petroleumdestillation hergestellt. Die bei der Destillation erst übergehenden Oele sind dünnflüssiger und specifisch leichter wie die später destillirenden. Man trennt deshalb nach dem specifischen Gewicht, nimmt die leichteren und dünneren zu Spindelölen, die mittleren zu Maschinenölen für schwerere Maschinen und die specifisch schwersten, consistentesten und schwerer verdampfenden zu Cylinderölen. Das höhere specifische Gewicht deutet also bei diesen Oelen auf grössere Dickflüssigkeit und einen höher liegenden Dampfpunkt. Die specifischen Gewichte der amerikanischen Lubricating-Oele schwanken von 0,865 bis 0,915 bei 15 ° C. Sie erstarren, je nach der Qualität, zwischen — 6 ° und — 30 ° C., die meisten bei — 10 ° bis — 12 ° C. Sie beginnen, mit Ausnahme des westvirginischen Globe-Oels, welches früher verdampfen soll, erst bei über 200 ° C. langsam Dämpfe zu entwickeln, entzünden sich zwischen 250 bis 360 ° C. und sieden meist über 360 ° C. Marquardt hat Valvolin-Oele untersucht und ermittelt:

	Spec. Gewicht bei 15° C.	Beginn des Verdampfens	Entzündungstemperatur	Siedepunkt
Valvoline Cylinder Oil . .	0,893	288°	360°	noch nicht bei 360° C.
„ best machine Oil .	0,880	223°	270°	
„ extra „ „ .	0,875	—	—	
„ Spindle Oil . .	0,871	218°	263°	

In noch höherm Grade wie die hochsiedenden Oele des amerikanischen Rohpetroleums sind die der kaukasischen Naphta zur Herstellung von vorzüglichen Schmierölen geeignet. Wenn richtig raffinirt, haben sie bei einem specifischen Gewicht von 0,890 bis 0,920 noch mehr Körper wie die amerikanischen Oele, d. h. sie sind consistenter wie diese,

und zeigen auch bei der strengsten Kälte (bis auf — 24° sind sie von Beilstein in Petersburg, der den Oelen ein sehr günstiges Zeugniss ausstellt, untersucht worden) keine Spur einer festen Ausscheidung, sondern werden bei niedrigen Temperaturen nur dickflüssiger, ohne ihre Homogenität zu verlieren. Es kommt dies daher, dass die kaukasische Naphta fast ganz paraffinfrei ist, während die pennsylvanische immer einen gewissen Procentsatz desselben enthält. Sie sind fast geruchlos und werden von den Fabriken in einer dunklen und verschiedenen hellgelben Sorte geliefert. Von den hellen Oelen wird ein dünneres, als Spindelöl geeignet, und ein consistenteres, für schwere Maschinen, fabricirt. Eine Nischni-Nowgoroder Fabrik bringt diese Oele unter dem Namen: „Russisches Mineralöl Oleonaphta" in den Handel; von anderen Fabriken werden die Bezeichnungen „Russisches Mineral-Maschinenöl" oder „Russisches Mineral-Schmieröl" gebraucht. Um in einem gegebenen Falle zu untersuchen, ob man es mit einem brauchbaren, gut raffinirten Mineralschmieröle zu thun habe, prüfe man es in folgender Weise: *α) auf die Consistenz oder Dickflüssigkeit.* Zur Ausführung einer solchen Bestimmung hat Coleman die Construktion eines geeigneten Apparates angegeben. Nach dem Princip seiner Construktion empfiehlt Verf. einen Apparat, wie er in unserer Quelle abgebildet ist. An einen Glascylinder ist ein Boden und ein Deckel von Messingblech angekittet. In den Deckel ist ein knieförmig gebogenes Messingröhrchen, in den Boden das mit einem Hahn versehene Messingröhrchen angelöthet. In der Mitte des Glascylinders steht eine 100 Cubikcentim. fassende Bürette mit Glasabflusshahn, welche in Deckel und Boden eingekittet ist. Diese Bürette dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Oeles; durch einen doppelt durchbohrten Kork wird ein Thermometer bis in die halbe Höhe derselben eingeführt, welches am Besten so eingetheilt ist, dass die Grade von 50° aufwärts über dem Korke abzulesen sind, wenn das Thermometer in richtiger Lage eingesteckt ist. Ein Röhrchen dient zur Luftzuführung. Aus einer gläsernen Kochflasche, in der man Wasser kochen lässt, führt man Wasserdampf in den äussern Cylinder, um das Oel zu erwärmen; durch ein Rohr findet der Dampfabgang, resp. Wasserabfluss statt. Man bestimmt nun, welche Zeiten gleiche Mengen verschiedener Oele bei einer Temperatur von 50° C. brauchen, um bei geöffnetem Hahn abzufliessen. Im Verhältniss der dazu erforderlichen Zeit steht die Consistenz des untersuchten Oeles. Man lasse, wenn die nöthige Temperatur erreicht ist, das Oel von Marke 100 Cubikcentim. bis Marke 0 Cubikcentim. bei vollgeöffnetem Hahne ablaufen und notire den Stand der Sekundenuhr beim Oeffnen des Hahnes, nachdem die Oberfläche des Oeles richtig auf Marke 100 Cubikcentim. eingestellt war, und in dem Augenblicke, wo die Oberfläche Marke 0 Cubikcentim. passirt. Bei einiger Uebung erhält man bei Vornahme mehrerer Controlversuche mit demselben Oele, bis auf geringe Abweichungen, übereinstimmende Resultate. Natürlich muss darauf geachtet werden, das Thermometer jedes Mal genau gleich tief in die Flüssigkeit einzutauchen, am Besten den

Kork, in welchem es festsitzt, bis zu einer bestimmten Marke in die Bürette einzudrehen, da es sonst bald mehr, bald weniger Flüssigkeitsvolumen verdrängen würde. Auf diese Weise kann man leicht die Consistenz eines neuen Oels mit der eines bekannten vergleichen.

β) *Prüfung auf einen schädlichen Harzgehalt.* Zur Prüfung von Oelen darüber, ob man es mit einem trocknenden oder nicht trocknenden Oele, resp. mit einem Gemische zu thun hat, ist ein einfaches Verfahren von G. Merz[1]) angegeben worden. Man bedient sich zu derselben einer dicken Glasplatte, in welche mittelst der Sandblasemaschine kleine Näpfchen von ca. 5 Millim. Durchmesser und 1 Millim. Tiefe eingeblasen werden. Möglichst gleich grosse Tröpfchen der zu untersuchenden Oele werden, am Besten mit einem dünnen Glasstabe, in diese Näpfchen eingetragen und die Glasplatte in einem Luftbade von ca. 100° C. 12 Stunden lang der Erwärmung ausgesetzt. Nach dieser Zeit haben sich nichttrocknende Oele in ihrem Flüssigkeitsgrade wenig oder gar nicht verändert. Trocknende, wie z. B. Leinöl, zeigen sich völlig trocken und kautschukartig. Ein mit trocknendem Oel versetztes nicht trocknendes Oel, z. B. mit Mohnöl verfälschtes Olivenöl, wird nach der Erwärmung auf der Platte dickflüssiger werden, und zwar je nach dem Grade der Verfälschung mehr oder weniger. Mineralöle, gleich lange auf dieser Glasplatte erwärmt, dunsten nur ein und hinterlassen stets einen öligen Rückstand. Nur stark harzhaltige Produkte geben feste Secrete in demselben. Hier ist auch ein Apparat zu erwähnen, welchen Nasmith construirt hat, um fette Oele daraufhin zu untersuchen, ob und in welchem Maasse sie mit der Zeit ihre Consistenz verändern. Der Apparat besteht aus einer 1,8 Meter langen und 10 Cubikm. breiten Eisenplatte, in welcher der ganzen Länge nach 6 gleich grosse, ca. 3 Millim. tiefe Rinnen von halbkreisförmigem Querschnitt ausgehobelt sind. Die Platte ist aus Gusseisen, 25 Millim. dick und auf beiden Seiten gehobelt; die obere Seite und besonders die Rinnen sind sorgfältig glatt zu schleifen. An dem einen Ende der Platte sind zu beiden Seiten zwei Laschen angegossen, in welche je eine Stellschraube eingeschraubt wird, durch die man die Platte mit 12 bis 25 Millim. Neigung aufstellt. Die Platte trägt eine Eintheilung in Längenmaass. In das obere Ende der sechs Rinnen lässt man die zu untersuchenden Oelproben in gleicher Menge und zu gleicher Zeit aus einer entsprechenden Anzahl kleiner Röhrchen, durch gleichzeitiges Oeffnen oder Umkippen derselben, einfliessen. Man beobachtet nun die Schnelligkeit, mit welcher die Oele ihren Weg auf der Platte zurücklegen — als Maassstab für ihre Consistenz — und die Zeit, welche verstreicht, bis sie zu fliessen aufhören und stillstehen — als Maassstab für ihre Fähigkeit, zu verharzen oder auszutrocknen. Der Apparat, dessen sich der Verf. bedient, um in die Rinnen gleichzeitig gleiche Mengen der zu untersuchenden Oele laufen zu lassen, ist in unserer Quelle abgebildet. Ein Gestell, welches auf den seitlichen Laschen der

1) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 1039.

Platte befestigt ist, trägt 6 calibrirte Glasröhrchen, die genau central über den 6 Rinnen stehen. Das untere Ende der Glasröhrchen ist in eine Messinghülse mit conischem Ausfluss und möglichst enger Ausflussöffnung eingekittet; diese Ausflussöffnungen werden geschlossen durch dünne, unten zugespitzte Messingdrähte, welche an ihrem obern Ende durch einen gemeinschaftlichen Querstab miteinander verbunden sind. In der Mitte dieses Querstabes ist ein Haken angebracht, der in die Oese eines über dem Querstabe befindlichen, in den Stäben durch Schrauben in seiner Höhe verschiebbaren Steges eingehängt werden kann. Beim Füllen ist das System der Drähte ausgehängt, und Letztere verschliessen die Ausflussöffnungen der Glasröhrchen. Nachdem die Oele durch ein in eine feine Spitze ausgezogenes Glasrohr bis zu einer bestimmten Marke, bei den gezeichneten Grössenverhältnissen bis zur untersten, eingefüllt worden sind, hebt man die Drähte langsam aus, hakt im Bügel ein und hat auf diese einfache Weise eine gleichzeitige Speisung der Rinnen mit gleichen Mengen Oeles bewirkt. Die Dauer des Versuches beträgt 8 — 10 Tage oder länger; man notirt täglich den Stand der in den Rinnen herablaufenden Oele. In den ersten Tagen werden die Oele in ihrem Herablaufen noch nicht durch ihre resp. Eigenschaften, mehr oder weniger auszutrocknen oder einzudicken, beeinflusst; trocknende Oele kommen da oft nicht trocknenden zuvor, wie beispielsweise Leinöl dem Rüböl und Baumöl. Nach Verlauf von 4—6 Tagen aber zeigt sich die wahre Natur der Oele; die schlechtesten bleiben ganz stehen, die schlechteren bleiben hinter besseren zurück, bis schliesslich die Letzter n nur noch allein ihren Weg verfolgen. Bei Versuchen, die Nasmith mit verschiedenen Oelen auf seiner Platte angestellt hatte, kam Leinöl am siebenten Tage zum Stillstand, Rüböl am achten und eine Sorte Wallrathöl am siebenten Tage; ein anderes Wallrathöl und Gallipoliöl liefen noch am neunten Tage, wo der Versuch beendet war. Der Verf. selbst kam bei einem Versuche mit Leinöl, raffinirtem Rüböl, Baumöl, einem dünnflüssigen und zwei dickflüssigen Mineralölen zu folgenden Ergebnissen: Leinöl war am vierten Tage zum Stillstand gelangt, Rüböl am sechsten Tage; Baumöl war am achten Tage von der Platte abgelaufen, ohne zum Stillstand gekommen zu sein; das dünne Mineralöl schon am dritten Tage. Die beiden consistenten Mineralöle verfolgten ihren Weg sehr langsam in fast gleichmässigen täglichen Strecken; die eine Sorte war erst am 14. Tage von der Platte abgelaufen, die andere kam am 16. zum Stillstande, nachdem sie in diesen 16 Tagen nur 1,5 Meter herabgelaufen war. Zur Prüfung der mineralischen Schmieröle auf einen Harzgehalt lasse man nur einige Tropfen des Oeles auf einer Glasplatte oder in einer Rinne des Nasmith'schen Apparates langsam herabfliessen und sehe zu, ob das Oel nach Verlauf einiger Monate, mässig warmer Zimmertemperatur ausgesetzt, auf dem Glase oder dem Eisen einen harzigen oder trocknen Rückstand hinterlässt. Schneller kommt man zum Ziele, wenn man in ein Näpfchen der beschriebenen Glasplatte einen Tropfen des zu untersuchenden Oeles giebt und den-

selben im Luftbade bei 100—110° C. Temperatur langsam verdunsten lässt, was 3—4 Tage erfordert. Ein gutes Mineralöl darf keinen oder nur einen unbedeutenden, immer noch öligen Rückstand hinterlassen, während stark harzhaltige Produkte zähe, feste Ausscheidungen zurücklassen.

γ) Prüfung auf Gegenwart mineralischer und organischer Säuren, wie auf Kreosot. Man schüttle das Oel anhaltend mit heissem Wasser, lasse absetzen und prüfe das Wasser mit Lackmuspapier und Chlorbariumlösung. Bei Abwesenheit von Mineralsäuren darf Ersteres nicht roth werden und bei Abwesenheit von Schwefelsäure Letztere keinen Niederschlag hervorrufen. Auf organische Säuren prüft man am Einfachsten, indem man einen Tropfen des Oeles auf einem blank gescheuerten Zinkblech 2—3 Stunden lang im Luftbade einer Temperatur von 100—110° aussetzt. Bei Abwesenheit von Säuren darf das Zink nicht angegriffen werden, sondern muss eine blanke Oberfläche behalten. Auf die Anwesenheit von Kreosot oder diesem ähnlichen Verbindungen, welche eher die Reibung befördern als dieselbe aufheben und daher schädlich sind, prüft man, indem man in einem graduirten, durch Stöpsel verschliessbaren Glascylinder 100 Cubikcentim. Natronlauge von 36—38° B. mit 100 Cubikcentim. des Oels durchschüttelt. Man erhält bei Anwesenheit von Kreosot nach dem Absetzen zwischen der Lauge und dem Oele eine schwarze Schicht Kreosotnatron. Das Volumen des Oels hat sich durch die Entfernung des Kreosots verringert und die an 100 Cubikcentim. Oel fehlenden Cubikcentim. drücken somit direkt den Procentgehalt des Oels an Kreoset aus.

δ) Prüfung auf die Temperatur der Dampfbildung. Man erhitze in einem kleinen Bechergläschen das Oel im Paraffinbade bei sehr allmälig zu steigernder Erwärmung und lese an dem nur mit der Quecksilberkugel in das Oel getauchten Thermometer die Temperatur ab, bei welchem es entzündbare Dämpfe bildet.

ε) Prüfung auf das Ausscheiden von Krystallen bei niederer Temperatur. Man lasse das Oel in einem Reagensgläschen mehrere Stunden in einer aus Schnee oder Eis mit Kochsalz zusammengesetzten Kältemischung stehen und beobachte, ob es dabei frei von Ausscheidungen bleibt. Schliesslich berichtigt der Verf. eine Ansicht, die man zuweilen in der Literatur findet, dass nämlich für die Güte eines zum Schmieren tauglichen Mineralöls sein Paraffingehalt bestimmend sei. Diese Ansicht ist eine irrige. Gut raffinirtes Mineralöl lässt in Lösung befindliches Paraffin bei einer Temperatur von 0—3° C. zum grössten Theile auskrystallisiren. Eine solche Ausscheidung ist, anstatt nützlich, der Verwendung des Oels als Schmieröl nur hinderlich. Krystallisirt in Lösung befindliches Paraffin aus einem Mineralöl bei genannter Temperatur dagegen nicht aus, so wäre das ein Anzeichen dafür, dass das Oel noch sehr stark kreoset- und harzhaltig ist, was allein die Krystallisation verhindern könnte. Das Oel wäre dann aus diesem Grunde noch weit weniger als Schmieröl empfehlenswerth. Gehalt an Paraffin kann also

nach der Meinung des Verf.'s die Brauchbarkeit eines Mineralöls als Schmieröl *nicht* erhöhen. —

E. Geissler[1]) führt die Prüfung fetter Oele auf Mineralöle in folgender Weise aus: Er bewirkt die Verseifung des zu untersuchenden Oeles in einem verhältnissmässig geräumigen Kochfläschchen, bringt, sobald dieselbe vollendet ist, Wasser in das Kölbchen, erhitzt, giesst so viel Wasser zu, dass die Flüssigkeit bis in den möglichst langen Hals des Kölbchens hineinreicht und lässt einige Zeit in der Wärme stehen. Ist unverseifbares oder auch wol noch unverseiftes Oel vorhanden, so sammelt sich dasselbe auf der Oberfläche der Flüssigkeit und kann sehr leicht abgegossen oder mit einer Pipette abgehoben und nach Gewicht bestimmt werden. Die letzten Reste kann man auch mit Aether aufnehmen. Zur Controle kann man nochmals mit Natronlauge kochen und prüfen, ob Gewichtsverlust eintritt. War nicht genug Wasser zur Auflösung der Seife vorhanden, so steigt auch diese an die Oberfläche der Flüssigkeit und das unverseifte Oel sondert sich nicht schön ab. In diesem Falle giesst man in einen grösseren Kolben ab, fügt genügendes Wasser zu und verfährt wie oben. Auf diese Weise hat Verf. noch 1—2 Proc. Mineralöl in fetten Oelen mit Leichtigkeit nachweisen können. — Der Oelsäuremesser von Burstyn[2]), gegen welchen sich wiederholt Stimmen erhoben haben[3]), ist von R. Kayser[4]) (im bayer. Gewerbemuseum in Nürnberg) geprüft worden. Auf Grund der erhaltenen Resultate empfiehlt er denselben. — Seit längerer Zeit werden in Deutschland (von H. Rosenthal in Berlin N., *Chausseestr. 113)* die seit circa 10 Jahren in Nordamerika und in England verwendeten Metaline-Lagerschalen[5]) in den Handel gebracht, welche keiner Schmierung bedürfen. Das Metaline (oder Metallin) ist eine Composition, die in Form von kurzen cylindrischen Stiften von circa 5 — 8 Millim. Durchmesser in ausgebohrte Löcher der Lagerschalen eingesetzt wird; der Preis dieser Stifte beträgt je nach Grösse 5 — 8 Mark pro 100 Stück. (Eine Analyse des Metallin's von B. Hoff[6]) ist vor einigen Jahren mitgetheilt worden. die Red.) Namentlich werden mit Metaline gefütterte Messinglager für lose Riemenscheiben empfohlen, die von 25 Millim. innerm und 25 Millim. äusserm Durchmesser im Preise von 8 Mark pro Stück, bis zu 70 Millim. innerm und 82,5 Millim. äusserm Durchmesser im Preis von 43 Mark geliefert werden. Die Lagerbüchsen bestehen aus 4 Theilen mit Flanschen; 2 Theile werden von der einen, die beiden anderen von der entgegengesetzten Seite in die Nabe der losen Scheibe getrieben. Die Länge jedes Viertels ist gleich dem innern Durchmesser

1) E. Geissler, Correspondenzbl. des Vereins analyt. Chemiker 1879 p. 55; Dingl. Journ. 233 p. 349; Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 294; Chem. Centralbl. 1879 p. 750.
2) Jahresbericht 1873 p. 695; 1877 p. 1010; 1878 p. 1176.
3) Jahresbericht 1877 p. 1011.
4) Mittheil. des Bayer. Gewerbemuseums zu Nürnberg 1879 Nr. 17 p. 66.
5) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 125.
6) Jahresbericht 1870 p. 680; 1875 p. 1041.

der Büchsen, so dass die 4 Viertel zusammen den doppelten Durchmesser der Welle haben. Ist die Nabe der Riemscheibe noch länger, so bleibt in der Mitte ein unausgefüllter Raum, der jedoch nicht schädlich ist, da die Länge des doppelten Durchmessers der Metalinebüchse in allen Fällen genügende Druckfläche bietet. — J. B. Hannay[1]) nahm ein Patent (E. P. Nr. 3088) auf ein Mittel gegen die Zerstörung von Schiffsböden und anderer unter Wasser befindlicher Gegenstände. 60 Th. Alkohol, 9 Th. Schellack, 4 Th. Harz, 3 Th. Gallipot, 2 Th. weiches Gallipot, 4 Th. arsenigsaures Kupfer, 3 Th. arsenigsaures Quecksilber, 9 Th. chromsaures Quecksilber, 6 Th. Farbstoff werden gemischt und aufgetragen. Nach H. A. Harvay[2]) (E. P. Nr. 2846) nimmt man hierzu eine Mischung von Arsenkies, Eisen- oder Zinkoxyd und Leinöl. — Künstlichen Schiefer zu Schiefertafeln und ähnlichen Zwecken stellen die *Vereinigten Gummiwaarenfabriken Harburg-Wien* (D. R. P.)[3]) in folgender Weise her. 16 Th. gemahlener Bimstein und 21 Th. gemahlene Knochenkohle werden auf den in Kautschukfabriken angewendeten Maschinen mit 10 Thln. gereinigtem Kautschuk und 5 Thln. Schwefel gemischt, die Masse zu dünnen Blättern ausgewalzt, nach Grösse beschnitten und in folgender Weise zu Packeten geformt: Eine Tafel Zinnblech, ein Bogen Papier, eine Lage obiger Masse, eine Lage Papier, eine Lage Blech, eine Lage Papier, eine Lage Masse etc. wird zusammengepresst, in einen Kessel gebracht und dort $2^1/_4$ Stunden mittelst Dampf einer Temperatur von 130 — 140° C. ausgesetzt. Darauf werden die Packete aus dem Kessel genommen, jede einzelne Tafel nebst dem sie auf beiden Seiten bekleidenden Papier zwischen zwei durch Dampf heizbaren Platten fest eingepresst und abermals 2 Stunden auf die gleiche Temperatur von 130—140° C. erhitzt. Nachdem die Platten abgekühlt sind, werden sie mit Bimstein abgeschliffen und sind dann zum Gebrauch fertig. — A. Christians und H. Reinhold (in Hamburg)[4]) liessen sich einen Wandtafelüberzug patentiren (D. R. P.). 200 Grm. Copal werden in 400 Grm. Aether gelöst und mit einer Lösung von 1 Kilogrm. Schellack und 0,5 Kilogrm. Sandarak in 4 Liter 90procentigem Alkohol, ferner 150 Grm. Russ, 50 Grm. Ultramarin, 30 Grm. venetianischem Terpentin und 1 Kilogrm. feinem Naxosschmirgel versetzt. Diese Mischung wird auf die Wandtafel mit einem Pinsel aufgetragen und der noch feuchte Ueberzug entzündet. Man giebt gleich nach dem Erlöschen der Flamme noch einen zweiten Ueberzug, den man aber nicht entzündet, sondern eintrocknen lässt. Auf der so präparirten, mit feinem Sandpapier abgeschliffenen und kalt abgewaschenen Tafel kann man mit einem Griffel, wie auf einer Schiefertafel schreiben. Die Schrift besitzt eine ähnliche Farbe, wie auf letzterer und kann durch Abwaschen sofort entfernt werden. —

1) und 2) Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 204.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2108; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 421.
4) A. Christians und H. Reinhold, Dingl. Journ. 235 p. 324; Chem. Industrie 1880 Nr. 1 p. 19.

S. Rostaing[1]) (in Philadelphia) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 6045) auf ein Verfahren zur Darstellung von Kitten für zahnärztliche und ähnliche Zwecke. Es wird ein Gemisch von saurem oder neutralem Calciumphosphat mit Zinkphosphat in einem Tiegel geschmolzen. Oder es wird Calciumphosphat (1 Theil) mit Zinkoxyd (10—30 Theile) und soviel Ammoniumphosphat, als zur Sättigung des Zinkoxyds erforderlich ist, zusammengeschmolzen. Die erstarrte glasartige Masse wird in verdünnter Phosphorsäurelösung aufgelöst, wobei man etwas Magnesia oder Cadmiumoxyd hinzusetzen kann. Die Lösung wird eingedampft und bei der Verwendung in wenig destillirtem Wasser gelöst. Der Patentinhaber stellt ferner Mischungen dar von Zink-, Magnesium- oder Cadmiumphosphat mit der erwähnten Masse. Zur Darstellung von geschmolzenen krystallisirten, sowie von nicht geschmolzenen krystallisirten, giftfreien, unlöslichen und unveränderlichen Emails aus Zinkoxyd, Magnesia, Kalk oder Baryt, entweder jedes für sich genommen oder in Verbindung miteinander, mischt man 3 Kilogrm. Zinkoxyd mit 5—50 Grm. in Wasser oder Spiritus gelöster Borsäure gut durcheinander. Das Zinkoxyd kann theilweise durch Kalk, Magnesia oder Baryt ersetzt werden. Die Mischung wird in feuerfesten Schmelztiegeln festgestampft, dann einige Zeit getrocknet und darauf mehrere Stunden lang der Weissglühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten findet man ein steinhartes Email von bläulicher oder grünlicher Farbe. Dasselbe wird zu einem Pulver wie feiner Sand zerkleinert, mehrere Stunden lang geröstet, wodurch es weiss wird. Dies Email kann durch Zusatz von in der Weissglühhitze zersetzbaren Salzen der färbenden Metalle in wässeriger Lösung beliebig gefärbt werden: Chromsalze für Grau oder Röthlichgold oder Mangansalze, für Gelb, Goldgelb oder verschiedene Ockernüancen; Platinsalze für Schiefergrau; Cadmiumsalze für Hellbraun; Gemische von Cadmium-, Silber- und Eisensalzen für Violetbraun; Gemische von Eisen- und Chromsalzen für Ockernüancen, Roth und Rosa. Das farblose oder gefärbte Email wird zu einem unfühlbaren Pulver zerkleinert. Mischt und knetet man dasselbe nun mit den oben beschriebenen honig- oder syrupdicken Pyrophosphaten des Zinkoxydes und Kalks oder der Magnesia, so erhält man zur Ausfüllung natürlicher Zähne und Herstellung künstlicher Zahnkronen sehr geeignetes Email. Eine andere Darstellungsweise ist die folgende: Aus Zink- oder Magnesiumsalzen, die sich bei hoher Temperatur leicht zersetzen, treibt man durch Erwärmen erst das Krystallwasser aus und setzt dann das Salz einer mehrstündigen Weissglühhitze aus. Die zurückbleibenden Metalloxyde liefern mit dickflüssigem Pyrophosphat geknetet ebenfalls ein Zahnemail. Endlich ist noch folgendes Verfahren zu erwähnen: Zinkoxyd mit oder ohne Magnesiazusatz wird mit Wasser geknetet, dann bis zur Weissglut

---

1) S. Rostaing, Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 196; Industrie-Blätter 1879 Nr. 29 p. 265.

erhitzt. Dies dichte Zinkoxyd oder Zinkoxydmagnesia wird mit 10 bis 33 Proc. seines Gewichtes fein zerriebenem Zinkphosphat innig vermischt. Wird dies Präparat mit dickflüssigem Pyrophosphat des Zinkoxyds und Kalks oder der Magnesia oder auch mit einer concentrirten sauren Lösung von Zinkphosphat vermischt, so erhält man ein neues Zahnemail, das im Moment der Erhärtung Wärme entwickelt. Durch Zusatz von 2—5 Proc. geschmolzenen Zinksilicats, welches durch Fällen von Wasserglaslösung mit Zinklösung erhalten wird, kann eine noch grössere Härte dem Präparat ertheilt werden. Nach W. Demel bestand eine Zahnplombe, welche seit einiger Zeit Verwendung gefunden hat, aus einer krystallinischen, weissen, weichen Masse und einem lichtgrauen Pulver. Letzteres erwies sich hauptsächlich als Zinkoxyd, während die krystallinische Masse 20 Proc. Zinkoxyd und 53 Phosphorsäure nebst Wasser enthielt und daher als ein saures Zinkphosphat angesehen werden kann. Wenzel hat früher ein saures Zinkphosphat als gummiartige Masse durch Auflösen von Zink, kohlensaurem oder phosphorsaurem Zinkoxyd in überschüssiger Säure erhalten. Eine wässerige Phosphorsäurelösung beliebiger Concentration mit Zinkoxyd auf dem Wasserbade erwärmt, nimmt etwa 10 Proc. der Phosphorsäure an Zinkoxyd auf. Das Filtrat giebt nach Concentration auf Syrupconsistenz und nach 12stündigem Stehen Krystalle, die durch Wasser zersetzt werden unter Abgabe von Phosphorsäure und Abscheidung eines in Wasser unlöslichen, in verdünnten Säuren löslichen Salzes. — Ob die Herstellung der Zahnplombe mit dem sauren Zinkphosphat gelang, ist nicht angegeben. — Otto Rost[1]) bespricht den Glycerinkitt[2]). Er hebt als gute Eigenschaft des Kittes aus Glycerin und geschlemmter trockner Bleiglätte hervor, dass derselbe unter Wasser oder sonstigen Flüssigkeiten ebenso schnell (bei scharf getrockneter Glätte in 15 bis längstens 30 Minuten) als an der Luft erhärtet, und zwar zu einer völlig steinharten Masse; dabei kommt ihm sein bedeutendes spec. Gewicht zu Statten, welches in schnell strömendem Wasser ein Fortschwemmen kaum zulässt, so dass man diesen Kitt mit Vortheil in solchen Fällen verwenden kann, wo der Cement aus eben berührtem Grunde nicht anwendbar ist, besonders da er bei guter Herrichtung (Schlämmen der Glätte ist durchaus nicht absolut nöthig, nur möglichst feines staubförmiges Pulverisiren und vor allen Dingen vollkommenste Trockenheit) bestem Portlandcement an Festigkeit mindestens gleichkommt. Zum Untergiessen von Maschinentheilen oder zum Eingiessen von Schraubenbolzen oder Fundamentalschrauben in Stein etc. bewährt sich die in Rede stehende Composition ihrer raschen Erhärtung und

---

1) Otto Rost, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 4 p. 31; Chem. Centralbl. 1879 p. 703.

2) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 702; 1869 p. 667. (Eine den Gegenstand erschöpfende wissenschaftliche Arbeit ist jüngst von Th. Morawski — Dingl. Journ. 235 p. 213 — veröffentlicht worden, über welche im nächsten Jahre referirt werden wird. Die Red.)

grossen Festigkeit wegen viel besser als Cement, natürlich meistens nur in den Fällen, wo die Zeitersparniss und nicht der Kostenpunkt den Ausschlag giebt. Die hervorragendsten Eigenschaften dieses Kittes sind kurz zusammengefasst: Schnelles Erhärten zur steinharten Masse sowol an der Luft als auch unter Wasser oder sonstigen Flüssigkeiten. Unveränderlichkeit des Volumens während des Erhärtens und nach demselben. Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturen bis nahe 300° C. Fast vollkommene Unlöslichkeit in den meisten Flüssigkeiten. Festes Haften an Körpern, mit denen er in weichem Zustande in Berührung gebracht wurde. —

Literatur.

1) R. Kayser (Vorstand des chemischen Laboratoriums des Bayer. Gewerbemuseums in Nürnberg), Untersuchungen über natürliche Asphalte mit Berücksichtigung ihrer photochemischen Eigenschaften. Nürnberg 1879. Fr. Korn.

Die Literatur über Asphalt ist ungemein dürftig. Sehen wir von L. Meyn's Arbeit (Jahresbericht 1872 p. 819) ab, die des Brauchbaren Vieles enthält, jedoch in der Darlegung der Wichtigkeit des Asphaltes für den Strassenbau culminirt, so findet sich in der chemisch-technologischen Literatur bezüglich des Asphaltes, insbesondere seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften nur wenig Zuverlässiges. Es war daher ein zeitgemässer Gedanke des thätigen Chemikers des Gewerbemuseums in Nürnberg, einige der wichtigeren Asphaltsorten (aus Syrien, von Trinidad, Bechelbronn, Marcaraibo und Barbadoes) einer gründlichen chemischen, namentlich photochemischen Untersuchung zu unterwerfen. Die Ergebnisse der spectroskopischen Untersuchung der Absorptionsspectren der Asphalte und ihrer Bestandtheile (wozu Lösungen in Chloroform verwendet wurden) bieten hohes Interesse dar. Dankenswerthe Zugaben der Schrift sind die historischen Notizen und des Verf.'s Ansichten über die Bildung der Asphalte. Die Monographie schliesst mit einer Klassifikation der Asphalte. R. W.

2) Friction and Lubrication. Determination of the Laws and Coefficients of Friction by New Methods and with New Apparatus. By R. H. Thurston. London 1879. Trübner and Co.

3) Ed. Donath (k. k. Adjunct an d. k. k. Bergakademie in Leoben), Die Prüfung der Schmiermaterialien, Leoben 1879. Otto Protz.

In der vorliegenden Schrift giebt der Verf. eine durch zahlreiche eigene Versuche vervollständigte kritische Darlegung des Werthes der gebräuchlichsten Schmiermaterialien und deren Prüfung. Sie sei den betheiligten Kreisen bestens empfohlen.

4) M. Albrecht, Die Prüfung der Schmieröle. Riga 1879. J. Deubner.

Kautschuk, Guttapertja, Elfenbeinimitationen (excl. Celluloïd), **wasserdichte Gewebe.**

Um Kautschuk vollständig widerstandsfähig gegen Fette und Oele zu machen, ohne die übrigen Eigenschaften des

vulkanisirten Gummi zu beeinträchtigen, bearbeitet C. Schwanitz jun.[1]) (in Berlin) (D. R. P.) den Kautschuk zwischen erwärmten Walzen nach Zusatz von Glycerin allein oder auch von Glycerin mit anderen zur Gummifabrikation benutzten Stoffen, z. B. auf 3 Kilogrm. Paragummi 3 Kilogrm. Schlemmkreide, $^1/_2$ Kilogrm. Glycerin von 1,23 spec. Gewicht, 0,1 Kilogrm. Bleiglätte und 0,2 Kilogrm. Schwefelblumen. Zur Vulkanisirung wird die so gemischte Masse oder der daraus hergestellte Gegenstand in ein Glycerinbad gelegt und dann der Einwirkung von Wasserdampf von zwei oder mehr Atmosphären ausgesetzt. — Kautschuktuch, das zu wasserdichten Stoffen verwendet wird, vulkanisirt W. Abbott[2]) (in London) (D. R. P.) in Gestalt fertiger Kleidungsstücke oder im Stück mittelst Schwefelchloriddämpfen (wol Schwefelchlorür? d. Red.), denen es in einem geschlossenen Behälter ausgesetzt wird. Sollten die Stoffe etwas Säure angezogen haben, so werden sie in eine schwache Kalilösung eingetaucht oder der Einwirkung von Ammoniakdämpfen ausgesetzt. Das Verfahren soll namentlich den Vortheil bieten, dass die mit Kautschuklösungen gedichteten Nähte etc. fertiger Kleidungsstücke mit vulkanisirt werden. — H. Menier[3]) (in Paris) liess sich einen Apparat zum Ueberziehen von Draht mit Kautschuk (1877 in Bayern) patentiren. Telegraphendrähte, welche zu unterirdischen oder unterseeischen Leitungen angewendet werden, sind mit Guttapertja bedeckt. Seit mehreren Jahren hat man mit Erfolg hierzu den vulkanisirten Kautschuk angewendet. Der frische Kautschuküberzug jedoch ist beim Verlassen der Maschine noch weich und kann nicht auf Trommeln aufgewickelt werden, ohne dass er deformirt wird. Der Process, der dem vorliegenden Patent zu Grunde liegt, besteht darin, die Eigenschaft, nach welcher das Kautschuk bei niederer Temperatur erhärtet, auszunutzen. Man kühlt demnach den überzogenen Draht beim Ausgang aus der Maschine und macht ihn dadurch genügend hart und widerstandsfähig, um ohne seine Gestalt zu verändern, auf die Wickelcylinder zu gehen. Bezüglich des Näheren sei auf die Patentbeschreibung verwiesen. — H., O. und M. Traun[4]) liessen sich ein Verfahren, um Hartgummi fest und dauernd mittelst Vulkanisation mit Papier, Geweben, Leder und ähnlichen Stoffen zu verbinden patentiren (D. R. P.). Um das Hartgummi in der Portefeuillebranche, Albumfabrikation, Buchbinderei u. s. w. besser verwendbar zu machen, ist es nothwendig, dass an die Stelle der indifferenten Hartgummioberfläche, welche wegen ihrer Undurchdringlichkeit Klebstoff nicht annimmt, ein anderes Material gesetzt wird, etwa Papier, Gewebe, Leder oder sonst ein durch die Vulkanisation nicht zerstörbarer Stoff. Dieser Stoff wird mit dem fertig gemischten und geformten, aber noch

1) C. Schwanitz jr., Dingl. Journ. 232 p. 92; Chem. Zeit. 1879 Nr. 30 p. 414; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 91.
2) W. Abbott, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 309.
3) H. Menier, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1879 p. 203.
4) H., O. und M. Traun, Industrie-Blätter 1879 Nr. 40 p. 367.

nicht vulkanisirten Hartgummi verbunden, indem derselbe in den noch weichen Kautschuk eingepresst oder mit einem Kautschuk lösenden Mittel aufgeklebt und erst dann beides der Vulkanisation, d. h. der Erhitzung im Härteapparat ausgesetzt wird. — Scherff[1]) (in Mannheim) liess sich ein Verfahren zur Herstellung von porösem vulkanisirten Kautschuk durch Versetzen desselben mit Holzcellulose patentiren (D. R. P. Nr. 7626). Nachdem der reine oder auch mit Colophonium etc. gemischte Kautschuk auf die seither bekannte Weise geknetet ist, mischt man denselben entweder gleichzeitig mit den gewaschenen Schwefelblumen oder später, je nachdem man denselben dicht halten will, mit ca. 10 oder mehr Proc. ungebleichter Holzcellulose. Die Holzcellulose kann entweder aus losen trocknen Flocken, oder auch aus etwas feucht gehaltenen Blättern, wie solche in den Handel kommen, bestehen. Alle späteren Operationen, welche der Kautschuk vor seinen verschiedenen Verwendungen noch durchzumachen hat, werden durch diese Mischung für den Fall nicht beeinträchtigt, wenn die ungemein feine Faser der Holzcellulose in der Mischung gehörig vertheilt wird. Der so behandelte Kautschuk soll die Eigenschaft haben, dass durch denselben Schweiss oder andere Feuchtigkeit verdunstet, wenn derselbe zur Bekleidung des menschlichen Körpers oder zu anderen Zwecken verwandt wird. — E. Ritschel[2]) (in Dresden) liess sich elastische Kautschukformen für Gyps- und Cementguss patentiren (D. R. P. Nr. 8098). —

Ludwig Danckwerth und Richard Köhler[3]) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 3859) auf ein Verfahren zur Benutzung von Kautschuköl, welches aus alten Gummiwaaren gewonnen wurde. Das Kautschuköl wird aus alten Gummiwaaren durch trockene Destillation dargestellt. Man erhält unter Mitwirkung von überhitztem Dampf aus dem Kautschuk ein Produkt, welches, später verdickt und vulkanisirt, im höchsten Grade die Eigenschaften des natürlichen guten Kautschuk repräsentirt. Das spec. Gewicht dieser so gewonnenen Rohöle bei 17,5° C. beträgt durchschnittlich 0,87. Die leichteren Oele, welche von 60° bis 105° C. übergehen, werden von den schwereren getrennt. Erstere dienen zur Darstellung von Lacken, letztere werden mit irgend einem Pflanzenöl in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die Mischung wird durch Kochen oder chemische Mittel in den firnissartigen Zustand übergeführt. Diese Masse wird dann mit Schwefel, 7—20 Proc. vom Gewicht des Kautschuköls, vulkanisirt. — Ch. A. Burghard, Th. Rowlay und A. C. Salomonson[4]) (in London) nahmen ein

1) Scherff, Chem. Zeit. 1879 Nr. 45 p. 670.

2) E. Ritschel, Dingl. Journ. 235 p. 324; Chem. Industrie 1880 Nr. 1 p. 22.

3) Ludwig Danckwerth und Richard Köhler, Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 54; Dingl. Journ. 232 p. 190; Chem. Zeit. 1879 Nr. 30 p. 414.

4) Ch. A. Burghard, Th. Rowlay und A. C. Salomonson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1363; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 206; Chem. Zeit. 1879 Nr. 6 p. 64.

Patent (E. P. Nr. 2340) auf Nutzbarmachung der Abfälle von gebrauchten vulkanisirten Kautschukwaaren. Die Abfälle werden mit Salzsäure in der Wärme behandelt, um Webstoffe und dergl. zu zerstören und Zink u. s. w. in Lösung zu bringen. Der so gereinigte Kautschuk wird dann in Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Benzol und dergl. unter Anwendung von Wärme gelöst und die Lösung abgedampft. Ist Leinöl angewendet worden, so folgt Behandlung mit Alkali. Dann wird der Kautschuk wieder vulkanisirt. Aus der Säurelösung werden Zink, Kalk, Blei als Carbonate gefällt und der Niederschlag wird geschlämmt, um ein verhältnissmässig reines Zinkcarbonat zu erhalten. —

B. Harrass[1]) (in Böhlen, Thüringen), dessen Möbelverzierungen aus Holzmasse[2]) rasch ansehnliche Verbreitung gefunden haben, stellt neuerdings Verzierungen aller Art für Möbeltischlereien, Photographiealbumdeckel etc. aus einer elfenbeinähnlichen Masse her (D. R. P.) die im Wesentlichen aus Leim, Cellulose, Albaster und Alaun besteht. Es werden dabei am besten Metallformen verwendet, da diese schärfere und festere Abdrücke liefern als solche aus Leim, Kautschuk etc. Die Leimlösung wird hergestellt durch Auflösung von 100 Grm. Leim in 1 Kilogrm. Brunnenwasser und Filtriren durch Leinwand, der Cellulosebrei durch Uebergiessen von 50 Grm. möglichst gut gebleichter Cellulose oder Papierstoff mit $3^1/_2$ Kilogrm. frischem Wasser und Durchrühren bis sich ein ganz gleichmässiger, dicker, faseriger Brei gebildet hat, die Alaunlösung durch Lösen von 50 Grm. Alaun in 1 Kilogrm. heissem Wasser und Abkühlenlassen bis auf eine laue Wärme. Die Metallform wird zunächst mit einem Gemisch von gleichen Theilen Gänse- und Schweinefett oder einem feinen, weissen Oele sorgfältig ausgepinselt. Dann mischt man in einem grössern irdenen Gefässe 75 Grm. Leimlösung und 200 Grm. Cellulosenbrei, giesst 200 Grm. reines Brunnenwasser zu und setzt 250 Grm. möglichst feinen Alabastergyps zu, der vorher durch ein Haarsieb gesiebt worden ist. Das Ganze wird so lange durcheinander gerührt, bis sich der Gyps vollständig gelöst hat und eine gleichmässige Mischung entstanden ist. Hierauf giesst man noch 200 Grm. Alaunlösung zu und mischt auch dies gut durcheinander. Die so erhaltene Masse giesst man dann löffelweise, immer von derselben Stelle ausgehend, in die Metallform. Diese wird mit einem hölzernen oder eisernen Rahmen versehen, welcher das Bild oder die Verzierung einschliesst, damit die flüssige Masse nicht ablaufen kann. Ist die nöthige Masse eingegossen, so rüttelt man die Form einige Zeit, damit sich die Masse gleichmässig vertheilt und etwaige Luftblasen entweichen; dann lässt man die Form kurze Zeit ruhig stehen, bis die Masse sich zu verdicken beginnt. In diesem Moment überlegt man dieselbe mit einem angefeuchteten Leinwandstück, bringt darauf eine in den aufgesetzten Rahmen passende Holz- oder

1) B. Harrass, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 4.
2) Vergl. Jahresbericht 1877 p. 966.

Eisenplatte, die ziemlich doppelt so hoch sein muss als der aufgesetzte Rahmen selbst, und presst nun das Ganze unter einer Presse recht behutsam langsam zusammen, so dass das durch den Druck ausscheidende Wasser ganz hell abläuft. Der beigemischte Alaun macht die Masse schnell erstarren und hält den beigesetzten Leim in der Masse zurück, so dass bei langsamem, rechtzeitigen Zupressen nur das reine Wasser abläuft. Hat man genügend gepresst, so lässt man die Form mindestens 15 Minuten stehen und klopft dann den Abdruck mittelst eines hölzernen Hammers heraus. Der aus der Form entnommene Abdruck wird sogleich in ein sauberes heisses Wasserbad gebracht, um ihn von den Fetttheilen zu reinigen, die er durch die geölte und gefettete Form aufgenommen hat. Hierauf wird der Abdruck im Trockenofen getrocknet und dann in ein siedend heisses Bad von gleichen Theilen Wachs und Stearin gebracht, bis er sich durch und durch vollgesaugt hat. In diesem Zustande lässt man den Abdruck vollständig erkalten und bürstet ihn dann mit einer weichen geschliffenen Borstenbürste und aufgestreutem Federweiss (Asbest) so lange, bis der Elfenbeinglanz genügend hervortritt. Soll die Elfenbeinfarbe mehr oder weniger ins Gelbliche fallen, so sind Leim, Alaun und Cellulose in etwas anderen Verhältnissen zu nehmen; anstatt des Leimes kann auch Klebgummi verwendet werden, doch giebt Leim die elfenbeinähnlichste Farbe. — C. A. Wolff[1]) (in München) liess sich ein aus Stärke hergestelltes Surrogat für Elfenbein, Horn, Hartgummi etc. patentiren (D. R. P. Nr. 7860). Stärke wird mit etwas Wasser bis auf 100 bis 130° erhitzt und die entstehende transparente elastische Masse getrocknet. Sie soll zu Kämmen (haltbaren? d. Red.), Knöpfen (nicht abspringenden?) etc. verarbeitet werden. Unter Umständen mischt man dem Stärketeig Farben, Leim, Wolle, Seide, Fischschuppen, Asbest etc. zu. — Eine plastische Masse stellt J. S. Hyatt (in Paris) der Erfinder des Celluloid[2]) aus Meerschaumabfällen, Nitrocellulose und Kampher her, indem er die fein gepulverten Abfälle von der Fabrikation von Meerschaumartikeln zu einer dickflüssigen Masse setzt, die aus ca. 5 Gewichtstheilen Nitrocellulose, ca. 3—5 Gewichtstheilen Kampher und der zur Auflösung der Nitrocellulose nöthigen Menge Aether (ca. 3 Thle.) und Alkohol (ca. 1 Thl.) besteht. Auf 1 Thl. der in der Flüssigkeit enthaltenen Nitrocellulose werden etwa 100 Thle. Meerschaum gerechnet. Das Ganze wird gehörig durch einander gemischt, die überflüssigen Auflösungsmittel werden verdunsten gelassen und endlich wird die gepulverte Masse in Formen gefüllt und in diesen auf 100—120° C. erhitzt. — J. W. Hyatt[3]) (in Newark) liess sich die Herstellung einer Formmasse mittelst Wasserglas und Knochen etc. patentiren (E. P. Nr. 1626 vom 23. April 1878).

1) C. A. Wolff, Dingl. Journ. 235 p. 326.
2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1162.
3) J. W. Hyatt, Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 95; Deutsche Industriezeit. 1878 p. 421.

Dieser Stoff, von dem Patentinhaber „*kieseliger Stoff*“ genannt, wird erhalten, indem man gepulverte Knochen, Horn, Elfenbein oder irgend eine Eiweiss oder Leim enthaltende Substanz mit Wasserglas zu einem Brei anmacht. Derselbe wird zu Platten ausgewalzt oder in Formen gebracht. Die Platten können dann getrocknet und darauf gepulvert unter Anwendung von Wärme geformt werden. Die geformten Gegenstände werden auch mit einer Chlorcalciumlösung von 162° C. durchtränkt. Oder die ebenso behandelten Platten werden zerkleinert und wiederum mit Wasserglas verbunden. Die mechanischen Vorrichtungen sind ausführlich beschrieben. —

Preisfragen.

Der *Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses* in Berlin stellt seit einer Reihe von Jahren (vergl. Jahresbericht 1876 p. 1085) und auch für das laufende Jahr folgende (nach unserem Dafürhalten kaum lösbare. d. Red.) Preisfragen.

1) Die goldene Medaille und 3000 Mark für die künstliche Herstellung eines Körpers, der die wichtigen Eigenschaften des Kautschuks in solchem Maasse besitzt, dass er statt desselben im Maschinenwesen und in der chemischen Fabrikation verwendet werden kann. 2) Die goldene Medaille und 3000 Mark für die künstliche Herstellung eines Körpers, der die wichtigsten Eigenschaften der Guttapertja in dem Maasse besitzt, dass er statt derselben im Telegraphenwesen als isolirender Stoff verwendet werden kann.

Holzconservation.

Th. Thomsen[1]) arbeitete über die Zusammensetzung des Holzes. Die Zusammensetzung der verschiedenen Holzarten zeigt bedeutendere Abweichungen als man bisher annahm. So gelang es dem Verf. durch Behandlung des Holzes verschiedener Laubbäume mit verdünnter Natronlauge in der Kälte wechselnde aber sehr bedeutende Mengen (8—26 Proc.) einer mit der Cellulose isomeren Substanz als einen Theil der sogenannten inkrustirenden Substanz auszuziehen, während dieser Körper, vom Verf. „Holzgummi“ genannt, in den Nadelhölzern ganz fehlt, oder nur in sehr geringer Menge vorkommt. Dieses Holzgummi, welches übrigens im Jahre 1847 schon von Poumarède und Figuier[2]) als eine die Cellulose im Holzkörper begleitende „Pektinsubstanz“ beschrieben und auf ähnliche Weise wie von dem Verf. erhalten wurde, ist in den dem Kern des Stammes zunächst liegenden Theilen in grösserer Menge als in den äusseren Theilen, in jungen Stämmen in grösserer Menge als in alten vorhanden. Das Holzgummi lässt sich in grösserer Menge annähernd rein aus

1) Th. Thomsen, Journ. f. prakt. Chemie 19 p. 146; Industrie-Blätter 1879 Nr. 45 p. 402; Dingl. Journ. 233 p. 413; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1012; Archiv der Pharm. IX Nr. 6 p. 557; Chem. Centralbl. 1879 p. 325.

2) Vergl. v. Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 796.

Buchenholzsägespänen gewinnen, die man Tage lang mit Ammoniakwasser behandelt, dann auswäscht, mit Natronlauge (specifisches Gewicht 1,07) 24 Stunden digerirt, mit Wasser vermischt, filtrirt, mit dem doppelten Volumen Alkohol fällt, mit 66 Proc. Alkohol und schliesslich mit Aether auswäscht; man erhält so eine weisse, poröse, leicht zerreibliche Masse mit 3—3,5 Proc. Asche, welche letztere durch verdünnte Salzsäure grösstentheils entfernt werden konnte. Das Holzgummi löst sich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in etwa 50 Theilen kochendem Wasser zu einer dünnflüssigen sauer reagirenden, beim Erkalten stark opalisirenden Flüssigkeit, die sich mit Natronlauge wieder klärt. Die Gummate, d. h. die aschehaltigen Proben (wahrscheinlich mit chemisch gebundenem Metall) geben auch in der Kälte klare, neutral reagirende Lösungen, die aber auf Säurezusatz opalisiren. Im Wasserbade eingetrocknet hinterlässt die wässrige Lösung des Holzgummi einen durchsichtigen gummiähnlichen Rückstand. Alkohol kann mit der verdünnten wässerigen Lösung vermischt werden, ohne dass Fällung eintritt, letztere findet jedoch statt, wenn geringe Mengen Salzsäure, Natronlauge, Kochsalz etc. gleichzeitig zugegen sind. Natronlauge löst Holzgummi bei gewöhnlicher Temperatur; beim Sieden wird die Lösung hellgelb. Ammoniak, Kalk- und Barytwasser und verdünnte Säuren scheinen das Holzgummi in der Kälte nicht anzugreifen; verdünnte Säuren scheinen beim Kochen eine nicht gährungsfähige Zuckerart zu liefern. Neutrales und basisches Bleiacetat sowie alkalische Kupferlösung liefern mit Holzgummi Niederschläge. Die mit Natronlauge geklärte Lösung dreht die Polarisationsebene stark nach links. Während Reichardt die Pektinsubstanz mit der von Scheibler aus Rübenschnitzeln dargestellten Arabinsäure identificirte, fand der Verf. diese beiden Substanzen in wesentlichen Beziehungen u. A. in der Zusammensetzung von einander abweichend. —

Zum Präpariren von Eisenbahnschwellen und anderen Hölzern führen P. Jaques[1]) (in Hemmingen) und P. A. Sauval (in Strassburg i. E.) (D. R. P.) mit den jetzt üblichen Mitteln eine Seifenlösung in das Holz ein, so dass die Fasern des Holzes durch Seife umhüllt werden, lassen dann etwa die Hälfte dieses Seifenwassers an der Luft oder in einer Trockenkammer verdunsten und ersetzen sie durch die Lösung eines Kalksalzes oder durch ein Salz oder eine Säure, welche das im Holz verbliebene Seifenwasser zersetzen und Stearin-, Oel- oder Palmitinsäure daraus abscheiden oder unlösliche Salze dieser Säuren bilden. Das so behandelte Holz soll weder von Feuchtigkeit noch von Insekten angegriffen werden[2]). — Zum Ersatz des Holzes zu Füllungen und Bekleidungen in Wohnhäusern, Wagen etc. stellt W. W. Isaac[3]) (in Maidstone, England) (D. R. P.) mittelst geeigneter Maschinen unter Zufluss von Wasser eine feine homogene

1) P. Jaques und P. A. Sauval, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 299.
2) Nichts weniger als neu! Vergl. u. A. Jahresbericht 1862 p. 656. D. Red.
3) W. W. Isaac, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 391.

Masse her aus 70 Proc. Lumpen, 10 Proc. Jute, 15 Proc. Papierabfällen und 5 Proc. Holzpapiermasse. Der Brei wird getrocknet und dann mit 40—50 Proc. gekochtem Leinöl möglichst innig gemischt. Der so erhaltene Teig wird in Formen geschlagen, deren Gestalt und Dimensionen den zu erzeugenden Platten etc. entsprechen, und die so dargestellten Gegenstände werden schliesslich auf 370° C. erhitzt. Die Masse lässt sich in beliebiger Weise durch Sägen, Hobeln etc. bearbeiten, springt und spaltet nicht, lässt sich am offenen Feuer biegen, sehr gut poliren und lackiren und ist unempfindlich gegen Witterungseinflüsse. — Um Gegenständen von Eichenholz ein altes Aussehen zu geben, rieb G. A. Schoen[1]) dieselben mit Anilinöl ein, aber ohne gute Resultate zu erhalten; das Holz nahm eine Färbung an, die mehr an Mahagoni erinnerte und nur sehr oberflächlich war. Dagegen wurde sofort ein dunkelbrauner, dem von altem Eichenholz ähnlicher Farbenton erhalten, wenn das Holz zunächst mit einer Lösung von Anilinsalz (schwefelsaurem Anilin) und dann mit Aetznatron getränkt wurde. Aehnliche Resultate wurden mit Nussbaum- und Pflaumbaumholz etc. erhalten. Aetznatron allein gab allerdings eine annähernd ähnliche Wirkung, aber doch eine weniger gute als bei gleichzeitiger Anwendung von Anilinsalz. Schoen versuchte weiter auch Holz schwarz zu färben, indem er es nach einander mit Anilinsalz, Kaliumbichromat und Aetznatron behandelte, wobei das Holz nach jeder Operation getrocknet wurde; die so erhaltene Färbung ist sehr gleichmässig. Das Verfahren gelang mit allen Holzarten, mit denen Versuche gemacht wurden, nämlich den wichtigsten inländischen und einigen ausländischen Holzarten. Die erwähnten Färbmethoden lassen sich, wie der Verf. angiebt, rasch und leicht ausführen und sind sehr billig. — Zur Erzielung schwarzer Holzbeize bestreicht man nach R. Godeffroy[2]) das Holz erst mit einer Lösung von salzsaurem Anilin und Kupferchlorid und nach dem Trocknen mit einer Lösung von Kaliumchromat. Nach kurzer Zeit ist das Holz tief schwarz gebeizt. Die Beize soll dem Lichte, ja selbst dem Chlorkalk widerstehen. (Nicht neu! d. Red.) — Einen wasserdichten Ueberzug auf Dachpappe, Holz, Blech, Leder etc. stellen M. Borchardt und A. Rosenbach[3]) (in Berlin) (D. R. P. Nr. 4557) durch Aufstreichen einer Lösung von Sandarak und Schellack in Alkohol unter Zusatz von Smirgel, Russ und Ultramarin her. Nach dem Auftragen wird der brennbare Theil des Ueberzuges abgebrannt, „um dadurch ein Zusammenschmelzen der Harze zu erreichen".

---

1) G. A. Schoen, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 265.
2) R. Godeffroy, Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1880 p. 31; Dingl. Journ. 235 p. 408.
3) M. Borchardt und A. Rosenbach, Dingl. Journ. 232 p. 381.

VIII. Gruppe.

Leucht- und Heizstoffe.

α) *Beleuchtung.*

Talg, Pflanzenfette und fette Säuren.

L. Droux [1]) (in Paris) hat einen neuen Verseifungs-Apparat mit Rührvorrichtung construirt. Bekanntlich ist in den gewöhnlichen Autoclaven unter einem Druck von 8—10 Atmosphären bei Anwendung von 2—4 Proc. Kalk die Verseifung der Fette niemals eine vollständige. In der Ueberzeugung, dass dieser Missstand lediglich von einer unvollständigen Mischung der Rohstoffe herrührt, hat man nun vorgeschlagen, die Autoclaven mit Rührvorrichtung zu versehen. Schon im Jahre 1876 hatte nun der Verf. [2]) einen derartigen Apparat construirt, von dem er behauptete, dass er vorzügliche Resultate gebe. Der Apparat bestand in einem liegenden Cylinder und einem Rührwerk, dessen Achse horizontal durch die Kopfenden des Cylinders ging. Trotz diesen Vorzügen hatte der Verf. auf der Pariser Weltausstellung von 1878 einen Autoclaven ausgestellt, dessen äussere Gestalt kugelförmig ist. Die Achse des Rührwerks liegt hier ebenfalls horizontal; geheizt wird der Apparat durch direkten Dampf, das Dampfrohr endigt in einem Dampfvertheiler, unten an der Seite des Apparates befinden sich 2 Probehähne, oben ist das Mannloch zum Beschicken des Apparates. Jede Operation dauert 6—7 Stunden; 5—6 Stunden bleibt der Apparat unter einem Druck von 7—8 Atm. Ist der Process beendigt, so wird der Kesselinhalt durch ein unten in den Apparat einmündendes Rohr durch einfaches Oeffnen eines Absperrhahns entleert, und dann wie bekannt weiter verarbeitet. Als Vorzüge dieses neuen kugelförmigen Apparates vor dem früheren liegenden Cylinder führt der Verf. an: die grössere Widerstandsfähigkeit der Kugel, die Verkürzung der Welle, die Verminderung

---

1) L. Droux, Dingl. Journ. 232 p. 541; Chem. Industrie 1879 Nr. 10 p. 363; Chem. Zeit. 1879 Nr. 31 p. 431; Chem. Centralbl. 1879 p. 684.
2) Jahresbericht 1876 p. 1097; 1877 p. 1021.

der Condensation durch Abkühlung der Oberfläche, da die Kugel bei kleinster Oberfläche den grössten Inhalt hat. Ueber den Werth dieses Autoclaven mit Rührvorrichtung sind die Ansichten der Fachmänner vor der Hand noch getheilt. — A. Cahours und E. Demarçay[1]) haben die Säuren, welche durch Destillation der bei der Verseifung der Fette gewonnenen rohen Säuren entstehen, des Näheren untersucht und gefunden, dass eine oder mehrere der Säuren, wie man sie bei der direkten Verseifung der Fette erhält, sowie namentlich die Oleïnsäure sich unter dem Einfluss der Wärme in eine Reihe homologer Säuren von geringerem Atomgewicht und in gesättigten Kohlenwasserstoff spalten. Von den ersteren wurde nachgewiesen Valeriansäure, Caprinsäure, Oenanthsäure und Caprylsäure. Aus den ältern Arbeiten von Fremy und den neueren von Berthelot geht hervor, dass die Oleïnsäure entweder durch die Wärme allein oder aber durch diese in Verbindung mit alkalischen Basen, unter andern zu Kohlenwasserstoffen der Grubengasreihe führt, also eine Zersetzung erleidet, die gleich der von den Verff. beobachteten ist. —

Kerzen aus Stearin, Paraffin etc., die vollständig verbrennen können, ohne den Leuchter zu beschmutzen, stellt P. A. Trouchon[2]) (in Paris) in der Weise her, dass er den untern Theil aus Gyps, Cement oder einem andern unverbrennlichen Stoffe bildet und zur Erzielung grösserer Haltbarkeit dem aus brennbarer Masse bestehenden Theil an seinem untern Ende Hervorragungen giebt, die von dem nicht brennbaren umfasst werden. — Zur Schmelzpunktbestimmung von Fetten und Fettsäuren bringt E. Buri[3]) folgende Notiz: Bei seiner Arbeit über Japanwachs (*siehe* S. 1160) machte er die Beobachtung, dass Fette und Fettsäuren, wenn sie nach dem Schmelzen schnell abgekühlt werden, einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen. So schmolz das untersuchte japanische Wachs bei 52°; wird es nach dem Schmelzen rasch abgekühlt und sofort wieder erwärmt, so schmilzt es schon bei 42° und erst nach längerer Zeit lässt sich der ursprüngliche Schmelzpunkt wieder erreichen. Auch die freien Fettsäuren zeigten niedrigeren Schmelzpunkt, wenn sie kurze Zeit nach raschem Abkühlen wieder geschmolzen werden. Sind sie dagegen langsam abgekühlt worden, wie das z. B. der Fall ist, wenn sie, um gewaschen zu werden, mit viel Wasser geschmolzen wurden und auf demselben erstarrten, so zeigen sie unmittelbar den richtigen Schmelzpunkt. Auch die aus Alkohol krystallisirten Säuren zeigen nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur den richtigen Schmelzpunkt. —

1) A. Cahours und E. Demarçay, Compt. rend. LXXXIX p. 331; Monit. scientif. 1879 Nr. 453 p. 968; Dingl. Journ. 234 p. 321; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2257; 1880 p. 428; Chem. Industrie 1879 Nr. 10 p. 353; Chem. Centralbl. 1879 p. 579.

2) P. A. Trouchon, Dingl. Journ. 234 p. 115; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 483.

3) E. Buri, Archiv der Pharm. XI Nr. 5 p. 403; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 205; 8 p. 294.

Ueber den Japantalg, das sog. japanesische Wachs, theilt E. Buri[1]) mit, dass dasselbe, entgegen früheren Angaben, wie die anderen Fette ein Gemisch mehrerer Glyceride sei. Das Gemenge der durch Verseifung daraus zu erhaltenden Fettsäuren besteht dem grösseren Theile nach aus Palmitinsäure, welcher jedoch noch eine (oder mehrere) Säuren von bedeutend höherem Schmelzpunkt, sowie eine kleine Menge öliger Säure beigemischt sind[2]). —

H. Hager[3]) bestimmte das spec. Gewicht einer Anzahl von Fetten, Wachs und Harzen. Nachstehende Tabelle enthält die Resultate der Bestimmung:

	Spec. Gewicht
Butterfett (durch Sedimentiren geklärt) .	0,938—0,940
Butterfett (mehrere Monate alt)	0,936—0,937
Kunstbutter	0,925—0,930
Kunstbutter (Wiener)	0,924—0,925
Schweinefett (frisches)	0,931—0,932
Schweinefett (altes)	0,940—0,942
Rindstalg	0,925—0,929
Schöpsentalg	0,937—0,940
Schöpsentalg und Rindertalg (zu gleichen Theilen gemischt)	0,936—0,938
Cacaoöl (frisches)	0,950—0,952
Cacaoöl (sehr altes)	0,945—0,946
Cacaoöl und Rindertalg (zu gleichen Theilen gemischt)	0,938—0,939
Muskatnussöl	1,016—1,018
Muskatnussöl (mit CS_2 extrahirtes) . . .	1,014—1,015
Muskatnussöl (mit Fettsäure verfälschtes) .	1,010—1,011
Muskatnussöl (krystallisirendes)	0,965—0,966
Stearinsäure (geschmolzen und getropft) .	0,964
Stearinsäure (krystallisirte)	0,967—0,969
Wachs (gelbes)	0,959—0,962
Wachs (afrikanisches)	0,960
Gelbes Wachs und Harz (zu gleichen Theilen)	0,973—0,976
Gelbes Wachs und Paraffin (zu gleichen Theilen)	0,916—0,919
Gelbes Wachs und gelbes Ceresin (66 : 33 gemischt)	0,942—0,943
Ceresin (gelbes)	0,925—0,928
Wachs (Japanisches)	0,977—0,978
Wachs (Japanisches, sehr altes)	0,968—0,970
Wachs (weisses, sehr altes, aus einer Zeit, in der man Paraffin und Stearin noch nicht im Handel antraf)	0,963—0,964
Wachs (weisses, neue Waare)	0,919—0,925
Weisses Wachs (neue Waare) und Stearinsäure zu gleichen Theilen	0,945

1) E. Buri, vergl. Seite 1159.

2) Eine ausführliche pharmacognostische Untersuchung des Japantalges lieferte A. Meyer, Archiv der Pharm. 1879 XII Heft 2 p. 97—127.

3) H. Hager, Pharm. Centralhalle XX p. 132; Chem. Centralbl. 1879 p. 730.

	Spec. Gewicht
Weisses Wachs (spec. Gew. 0,963, und Stearinsäure, spec. Gew. 0,963, zu gleichen Theilen gemischt)	0,975
Ceresin (sehr weisses reines)	0,905—0,908
Ceresin (weisses)	0,923—0,924
Araukariawachs	0,990
Fichtenharz (gelbes, durchsichtiges) . .	1,083—1,084
Fichtenharz (weisslich trübes)	1,044—1,047
Colophon (sehr dunkler)	1,100
Schellack (heller)	1,113—1,114
Schellack (weniger hell)	1,123
Schellack (gebleichter)	0,965—0,968
Dammar (alte Waare)	1,075
Copal (Ostindischer)	1,063—1,070
Copal (Westindischer)	1,070—1,080
Copal (aus sehr altem Waarenlager) . . .	1,054—1,055
Benzoë (Siam)	1,235
Benzoë (Penang)	1,145—1,155
Benzoë (Borneo)	1,165—1,170
Guajakharz (reines)	1,236—1,237
Bernstein	1,074—1,094
Sandarak	1,038—1,044
Mastix	1,056—1,060
Tolubalsam (alter, spröder)	1,231—1,232

Wachs.

Max Buchner[1]) veröffentlichte eine Arbeit über Verfälschung des Bienenwachses. Seit mehreren Jahren wird allgemein Ceresin (eine Mischung von raffinirtem Erdwachs und Carnaubawachs) als Zusatz zum Wachs benutzt. Dieses lässt sich zunächst durch Bestimmung des spec. Gewichtes ermitteln. Nach des Verf.'s Untersuchungen ist das spec. Gewicht des gelben Wachses 0,959, des weissen 0,955; das verschiedener Ceresinsorten wurde zwischen 0,858 und 0,901 gefunden. Wendet man, wie R. v. Wagner[2]) empfohlen, verdünnten Weingeist von 0,945 — 0,950 spec. Gewicht an, so wird darin ächtes Wachs noch untersinken, mit Ceresin verfälschtes schwimmen, welche Probe für praktische Zwecke geeignet ist. Um das Ceresin, bez. das Paraffin chemisch nachzuweisen, verfährt Verf. wie folgt. Kocht man das fragliche Wachs mit concentrirter weingeistiger Kalilauge (1 Theil Kaliumhydroxyd auf $2^1/_2$—3 Theile 90proc. Alkohol) einige Minuten in einem weiten Probirröhrchen und lässt dann dasselbe längere Zeit im Wasserbade, um das Erstarren zu verhindern, so bleibt bei reinem Wachse die Lösung klar, während bei ceresinhaltigem das Paraffin als eine Oelschicht auf der meist stark gefärbten Kalilösung schwimmt und selbst

1) Max Buchner, Dingl. Journ. 231 p. 272; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1552; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 173; Chem. Zeit. 1879 Nr. 12 p. 136; Chem. Centralbl. 1879 p. 267.

2) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 713 (vergl. ferner die Arbeit von Ed. Donath, Jahresbericht 1872 p. 840).

nach dem Erstarren an der geringeren Färbung von der verseiften Masse unterschieden werden kann. Es empfiehlt sich, die verseifte Lösung in einem engen Probirröhrchen im Wasserbade zu erhitzen, wodurch die Paraffinschicht deutlich hervortritt. Die vollständige Trennung dauert oft längere Zeit, daher der Versuch nicht zu frühzeitig unterbrochen werden darf. Sollte die Trennung der Flüssigkeitsschichten nicht bald eintreten und die Flüssigkeit selbst trübe sein, so erfolgt dieselbe auf Zusatz von wenig Alkohol und Erhitzen im Wasserbade sofort. — Becker[1]) prüft das Wachs durch Verseifen mit Kali bei Gegenwart von Alkohol. Das nicht verseifte Kali wird unter Zusatz von Phenolphtaleïn zurücktitrirt. 1 Grm. Wachs neutralisirt 0,097—0,107 Grm. K(OH). Dagegen neutralisiren von den gewöhnlichen Zusätzen Ceresin und Paraffin kein Kali, 1 Grm. Talg 0,196, Colophonium 0,194 und Japanwachs 0,222 Grm. Kali. —

Paraffin, Ozokerit, Ceresin, Mineralöl und Petroleum.

Einen neuen Theerschweel-Apparat hat F. Aug. Schulz[2]) (in Zeitz) construirt. Der Apparat ist ein Chamottecylinder, an welchem gegenüber den gebräuchlichen Chamottecylindern im Wesentlichen nachstehende 4 Aenderungen angebracht worden sind. Die eisernen Glocken sind durch eine Gitterwand aus eigenthümlich geformten Chamottesteinen, deren Beschreibung ohne Zeichnung nicht genügend verständlich sein würde, ersetzt. Als Vortheile sieht der Erfinder geringere Herstellungskosten, Widerstandsfähigkeit gegen Formveränderungen und eine qualitativ und quantitativ bessere Theerausbeute an. Ferner wendet der Erfinder statt der bisherigen mittleren Führungsstange und des oberen Gasabzugsrohr ein sogenanntes Entbindungsrohr an, welches in der Mittelachse des Apparates steht, und aus einzelnen konisch in einander geschobenen Röhren besteht, welche ähnlich den Injectordüsen geformt durch einen von oben hinein blasenden Dampfstrahl die sich entwickelnden Gase exkauriren sollen. Die Gase sollen durch diese Einrichtung weniger als in den bisherigen Apparaten der schädlichen Einwirkung der glühenden Wände ausgesetzt sein. Der ganze Apparat ist dann noch durch einen Deckel luftdicht zu verschliessen, um durch einen im obern Theile des Cylinders angebrachten Verbindungskanal die Verbrennungsprodukte in das Rohr leiten zu können, wenn bei der Reinigung der Cylinder die in den Glocken sitzenden Harze abgebrannt werden. Endlich ist die Feuerungsanlage sowol für Planrost- als Gas-Feuerung eingerichtet. Eine geeignete Gasfeuerung, welche die gerade bei den Cylindern sehr lästige Flugasche beseitigte, würde allerdings eine sehr dankenswerthe Einrichtung sein. —

---

1) Becker, Dingl. Journ. 234 p. 79.

2) F. Aug. Schulz, Hübner's Zeitschrift für Paraffin- und Mineralöldustrie 1879 Nr. 13 p. 67.

Ludwig Ramdohr[1]) (in Halle a/S.) liess sich ein (allem Anschein nach zukunftvolles) Verfahren der Anwendung von Wasserdämpfen bei der Destillation von Flüssigkeiten patentiren (D. R. P. Nr. 5315). Viele Stoffe unterliegen bei ihrer Destillation über freiem Feuer einer tiefgehenden Zersetzung oder Spaltung, welche letztere stets mit sehr erheblichen Verlusten an den werthvollsten Bestandtheilen des Destillates verknüpft ist. Am besten werden in den meisten Fällen solche Verluste vermieden durch ausschliessliche Anwendung überhitzter Wasserdämpfe. Es giebt indess auch Verhältnisse, unter denen man entweder die Heizung des Destillirgefässes mit freiem Feuer nicht ganz entbehren kann, oder welche es wünschenswerth machen, von der Anlage eines besonderen Dampfüberhitzungs-Apparates abzusehen, während die Anwendung von überhitzten Wasserdämpfen an und für sich vortheilhaft erscheint. Für derartige Verhältnisse bietet das in der Ueberschrift genannte Verfahren die Möglichkeit, auf eine sehr einfache und billige Weise den Destillationsprocess mittelst überhitzten Wasserdampfes wirksam zu unterstützen und die Zersetzungen auf das erreichbar kleinste Maass zu beschränken. Der Schwerpunkt des neuen Verfahrens liegt darin, dass der die Destillation unterstützende überhitzte Wasserdampf stets genau diejenige Temperatur besitzt, welche den jeweilig vorhandenen Siedepunkten der destillirenden Flüssigkeit entspricht. Denn nur dann kann der Wasserdampf vortheilhaft als Träger der Destillationsprodukte wirken, indem er sie gewissermaassen einhüllt und unzersetzt den Condensationsapparaten zuführt. Die Temperatur des Wasserdampfes passt sich stets selbstthätig derjenigen der siedenden Flüssigkeit an. Es ist gerade dieser Umstand von ausserordentlichem Werthe bei der Destillation solcher Stoffe, welche keine gleichbleibende, sondern (wie es zumeist der Fall ist) eine stetig steigende Siedetemperatur besitzen, wie z. B. die flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers und des Petroleums, Harze, Harzöle u. s. w. Der zu verwendende Wasserdampf wird innerhalb des Destillirgefässes selbst (und zwar zumeist durch die siedende Flüssigkeit) überhitzt und tritt dann entweder innerhalb der letzteren oder über der Oberfläche derselben aus. Zu diesem Behufe befindet sich in dem Destillirgefäss (der Blase) ein Rohrsystem, welchem der gewöhnliche gesättigte Wasserdampf von aussen her zugeführt wird. Auf seinem Wege in diesem Rohrsystem nimmt der Dampf ganz oder nahezu die augenblicklich herrschende Siedetemperatur an und gelangt nun erst zur Wirkung. Für jeden einzelnen Fall ist die Art der Anwendung dieses Princips, resp. die Construktion des Ueberhitzungs- und Dampfvertheilungs-Systems selbstverständlich verschieden; stets aber bewirkt der auf diese Weise überhitzte Dampf ein qualitativ

1) Von dem Patentinhaber mitgetheilt (vergl. ferner Dingl. Journ. 232 p. 67; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 25 p. 418; Industrie-Blätter 1879 Nr. 24 p. 205; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 212, 221; Chem. Zeit. 1879 Nr. 23 p. 303; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 861; Chem. Centralbl. 1879 p. 407).

und quantitativ wesentlich besseres Resultat, als die Destillation über freiem Feuer ohne Dampf, oder als die Einleitung des nicht überhitzten Dampfes in den oberen Theil des Destillirgefässes, in den sogenannten Dampfraum der Blasen, wie letzteres hier und da üblich ist. Die Einrichtung der Blasen nach dem neuen Verfahren ist einfach, billig in der Herstellung und überall leicht anzubringen. —

H. Schwartz[1]) (in Graz) untersuchte den Pyropissit, von dessen grösserem oder geringerem Gehalte in der thüringer Schweelkohle die Ausbeute an paraffinreichem Theer bei der Destillation abhängt. Wackenroder und nach ihm L. Brückner[2]) hatten bereits aus dem Pyropissit durch successive Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln, Fällung mit Bleizucker etc. eine Reihe wenig von einander verschiedener wachs- oder harzähnlicher Substanzen gewonnen, welche Verf. übrigens auf die von ihnen angegebene Weise nicht erhalten konnte, vielleicht weil damals kein reiner Pyropissit, sondern ein mehr dunkles Braunkohle sich näherndes Produkt vorlag oder aber es waren die Resultate durch die gerade bei dem vorliegenden Material sehr bedeutenden Schwierigkeiten der Extraktion beeinflusst. Meist nur bei längerem Kochen mit den Lösungmitteln wird ein einigermaassen erheblicher Antheil der Substanz gelöst, bei sinkender Temperatur aber sehr rasch wieder ausgeschieden und zwar in wenig krystallinischem, sehr aufgequollenem Zustande, der ein schwieriges Auswaschen zur Folge hat. Tagelange Behandlung im continuirlich wirkenden Drechsel'schen Extraktionsapparat gab nur sehr geringe Ausbeute, gleichgiltig ob Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin oder Alkohol von verschiedener Stärke als Lösungsmittel verwendet wurde. Durch Wiederholung des Auskochens, Aufbringen des Rückstandes auf das Filter und schliessliches Auswaschen mit dem heissen Lösungsmittel lässt sich eine vollkommene Erschöpfung bewirken. Der untersuchte Pyropissit enthielt 26,86 Proc. hygroskopisches Wasser, 10,88 Proc. Asche und 68,26 Proc. organische Substanz, letztere 74,19 Proc. Kohlenstoff, 11,46 Proc. Wasserstoff und 14,35 Proc. Sauerstoff. Selbst nach vollkommener Erschöpfung mit Lösungsmitteln bleibt noch etwas organische Substanz im Rückstande, der dunkler braun ist, möglicherweise von einer Beimengung gewöhnlicher Braunkohle. Der Löserückstand hinterlässt übrigens beim Glühen schon 54 Proc. Asche. Letztere enthält viel Sand, etwas Thon, Gyps und kohlensauren Kalk, sehr wenig Eisenoxyd und eine Spur Phosphorsäure. Als Lösungsmittel dienten Aether, Schwefelkohlenstoff, starker Alkohol, besonders aber Ligroin. Die heiss filtrirte Lösung setzt beim Erkalten hellgelbliche Körner ab, die nach dem Abfiltriren, Abwaschen und Absaugen auf Fliesspapier, an der Luft getrocknet, ein fein-

1) H. Schwarz, Dingl. Journ. 232 p. 465; Hübner's Zeitschrift für Paraffin- und Mineralöl-Industrie 1879 Nr. 13 p. 61; 15 p. 72; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 243; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1353; Chem. Zeit. 1879 Nr. 43 p. 634.

2) Vergl. Journ. f. prakt. Chemie (1851) LVII p. 1.

körniges Pulver hinterlassen, das bei starker Vergrösserung in rundlichen Körnern und Warzen erscheint, die beim Zerdrücken feine radial verlaufende Streifen zeigen. Das anhaftende Ligroin verdunstet bald, ein etwaiger Rest geht beim Erhitzen fort, wobei die Masse schmilzt und dann beim Erkalten zu einem mässig spröden, schwach bräunlich gefärbten Wachs erstarrt. Je nach der Art der Extraktion und des Lösungsmittels wurden Substanzen erhalten, die in Erstarrungspunkt- und Elementarzusammensetzung etwas von einander abweichen. Wie weiter unten gezeigt werden wird, liegen hier nur verschiedene Anhydroverbindungen einer und derselben organischen Säure vor, welche einigermaassen in dem Verhalten zu den Lösungsmitteln differiren. Es geht dies aus der Einwirkung von Aetzkali oder -Natron enthaltendem Alkohol auf Pyropissit hervor; dieses Lösungsmittel ist als das beste zu bezeichnen und liefert stets einen Körper von constanter Zusammensetzung und Eigenschaften. Ein Theil lufttrockener feingepulverter Pyropissit bei Siedehitze mit einem Theil einer Lösung behandelt, die man erhielt durch Vermischen von Alkohol von 90—94 Proc. Tr. mit $^1/_{10}$ seines Volumens 30procent. Aetzkali- oder Aetznatronlösung und Abgiessen von den abgeschiedenen Verunreinigungen, giebt 57 Proc. organische Substanz an das Lösungsmittel ab. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem helllederfarbenen Brei von feinen Nadeln des Alkalisalzes, welche durch Absaugen und Auswaschen von der Mutterlauge befreit werden, die nach der Concentration eine zweite dunklere Krystallisation liefert; selbst aus der letzten wässerigen Mutterlauge, welche neben dem Ueberschuss an Kali auch die durch Berührung mit dem Alkohol entstandenen Zersetzungsprodukte enthält, kann man durch Säurezusatz noch Fettsäure gewinnen. Durch Auflösen in kochendem Alkohol unter Zusatz von aschenfreier Knochenkohle werden die verschiedenen Krystallisationen gereinigt. Ein schwach gelblicher Stich scheint selbst dem reinsten Salz eigenthümlich zu sein. An der Luft getrocknet stellt das Salz ein krümliches, gelblich weisses Pulver dar, das bei 130° zusammensintert, aber bei 150° erst schmilzt. Diese Verbindung zeigt alle charakteristischen Eigenschaften einer Seife und liesse sich in der That auch als solche verwenden, indem sie sich in kochendem Wasser zu einer ebenso stark wie gewöhnliche Fettsäureseife schäumenden und schwach opalisirenden Flüssigkeit löst, die ebenso wie gewöhnliche Seife durch überschüssiges Aetzkali, durch Kochsalz als Natronseife, durch Kalk- und Magnesiasalze etc. gefällt wird. Stärkere Säuren fällen gallertartig fast weisse in Wasser vollkommen unlösliche freie Säure, die sich beim Erwärmen zusammenballt und schliesslich zu einem klaren bräunlichen, beim Erkalten wachsartig erstarrenden Oele schmilzt. Die freie Säure ist durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroin leicht zu reinigen und durch Knochenkohle zu entfärben. Man erhält die Säure auf diese Weise in kleinen weissen Warzen. Die alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier. Die trockene Säure schmilzt beim Erhitzen zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit, über 130° tritt an der Luft allmälig Zersetzung und langsam

Verdunstung ein. Bei direkter Erhitzung in einer Retorte geht eine vollständige Verflüchtigung ohne wesentlichen kohligen Rückstand vor sich. Der Erstarrungspunkt liegt bei 76°. Nach der Analyse der Substanz selbst und derjenigen einiger Salze giebt Verf. der Säure die Formel $C_{27}H_{53}O_2$. OH und nennt sie nach ihrer Aehnlichkeit mit Wachs Oxycerotinsäure. Bei der Destillation liefert die Oxycerotinsäure ein hellgelbes weiches Destillat vom Erstarrungspunkt 53°, der sich durch Reinigung mittelst Ligroin auf 69° erhöhte, wobei jedoch das Produkt wachsartig knetbar blieb, während aus der Ligroinmutterlauge ein bei 44° erstarrendes butterartiges Produkt mit Paraffinblättchen erhalten wurde. Das bei Destillation der reinen Oxycerotinsäure bei geringem Druck erhaltene Destillat zeigt die Eigenschaften der unveränderten Säure und nach der Reinigung mit Ligroin auch nahezu deren Erstarrungspunkt. Die Destillation des rohen Pyropissits mit überhitztem Wasserdampf ergab nebst wenig schwach leuchtenden Gasen bis 55 Proc. eines ziemlich harten aber dunkel gefärbten Destillates, das bei 55—56° erstarrte und nach dem Auswaschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus kochendem Ligroin unter Zusatz entkalkter Knochenkohle weisse Körnchen von 77° Erstarrungspunkt darstellt, die ihrer Zusammensetzung nach dem Anhydride der Formel $C_{54}H_{106}O_5$ entsprechen. In der That löst sich die Substanz bis auf einen geringen, nur in heissem Ligroin löslichen Antheil, in alkoholischem Kali beim Kochen auf. Wurde das Produkt der Destillation mit Wasserdampf behufs Entfärbung nochmals unter schwachem Druck destillirt, so resultirte ein bei 71° erstarrendes mehr Paraffin ähnliches Produkt, das gereinigt die Zusammensetzung $C_{17}H_{34}O$ zeigte, wahrscheinlich auch bei der Destillation der Cerotinsäure entsteht und dessen Entstehung durch folgende Gleichung gedeutet werden kann: $2C_{27}H_{54}O_3 = 3(C_{17}H_{34}O) + CH_4 + CO_2 + H_2O$; beim Anhydrid fällt das Wasser fort. Nebenbei werden allerdings auch ölige Substanzen und weiche Paraffine gebildet. Die Oxycerotinsäure wäre unter Umständen sowol zur Seifendarstellung als auch als sehr hartes Kerzenmaterial geeignet. Die Extraktion mit wässerigem Alkali scheiterte bisher an der unter Dunkelfärbung und Aufquellen eintretenden gleichzeitigen Auflösung der Huminsubstanz der Braunkohle, die ein Filtriren unmöglich erscheinen lässt. Behandelt man das Dampfdestillat ähnlich wie Paraffin mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt unter Schwarzfärbung totale Zersetzung ein, da diese Reinigung nur bei denjenigen Kohlenwasserstoffen thunlich ist, die nur noch Spuren gebundenen Sauerstoffs enthalten. Auch der Ozokerit, der bedeutend weniger Sauerstoff als der Pyropissit, aber immer mehr als das eigentliche Paraffin enthält, wird beim Bleichen mit Schwefelsäure zum beträchtlichen Theile zersetzt. Diese verschwenderische Methode wird daher (siehe Redl's Vorschläge, Seite 1167) besser durch die Reinigung mit Ligroin und Knochenkohle ersetzt, wobei selbst der dunkelste Ozokerit einen rein wachsartigen Normalozokerit von 69,5° Erstarrungspunkt liefert, der durch dieselbe Behandlung auch aus dem auf gewöhnliche Weise mit

Schwefelsäure und Knochenkohle gebleichten Ozokerit erhalten wurde. Bei der Ligroinreinigung erhält man aus den zweiten Krystallisationen einen beträchtlichen Antheil eines bei 65° erstarrenden zweiten Produktes, welche Antheile bei der Schwefelsäurereinigung grösstentheils verloren gehen. Analysen von Normalozokerit vom Erstarrungspunkt 69,5°, sowie von verschiedenen zweiten Ozokeritkrystallisationen von 65—66° Erstarrungspunkt ergaben für ersteres Produkt eine etwa der Formel $C_{75}H_{152}O$, für letzteres der Formel $C_{50}H_{102}O$ entsprechende Zahlen. Diese Formeln zeigen, dass mit dem Sauerstoffgehalt die Empfindlichkeit gegen Schwefelsäure steigt. Bei der Destillation erhält man ein niedriger schmelzendes, blättriges paraffinähnlicheres Produkt, das von Schwefelsäure nur braun gefärbt wird. —

In Süd-Utah und Arizona sollen nach Clayton[1]) fast unerschöpfliche Lager von Mineralwachs entdeckt sein, welches identisch mit dem Erdwachs der Moldau, dem sogenannten Zietrisikit, d. h. vom Ozokerit durch Unlöslichkeit in Aether sich unterscheidend, sei, aber statt der dunkelrothbraunen Färbung des rumänischen Erdwachses ein schneeweisses Aussehen biete. Jedenfalls wird amerikanischer Fleiss die über 6 Meter mächtigen und über viele Quadratmeilen ausgedehnten Lager rasch und geschickt ausbeuten. Es mag hierbei Erwähnung verdienen, dass das von Riechstoffen befreite galizische Erdwachs unter dem Namen Ozokerin in England neuerdings als Salbengrundlage vielfach nach Art des Vaselins benutzt wird. — A. Bachmann[2]) (in Rehmsdorf bei Zeitz) macht ausführliche und auf Autopsie sich gründende Mittheilungen über den Bergbau auf Ozokerit bei Boryslaw in Galizien. — J. Grabowsky[3]) beschreibt ebenfalls das Vorkommen des Ozokerits in Galizien und erörtert seine wahrscheinliche Bildungsweise durch Oxydation und Condensation der Kohlenwasserstoffe des Petroleums. — W. Jvison Macadam[4]) bespricht die chemische Zusammensetzung eines Ozokerits, der bei Kinghornness (in Schottland?) aufgefunden worden war. — Dem Vaselin ähnliche Präparate sind Ozokerine und Virginia. Vorzüglich sind diese Erdfette zur Conservirung von Metallgeräthen, Waffen u. dgl., welche dadurch vor dem Rost geschützt werden; die Virginia ist in der deutschen Armee als Waffenöl eingeführt. — Fried. Redl[5]) berichtet über eine neue Methode, Erdwachs zu bleichen, welches von der

1) Clayton, Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 205; Industrie-Blätter 1879 Nr. 26 p. 236; Archiv der Pharm. XII Heft 5 p. 476; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 153; Chem. Centralbl. 1879 p. 752.

2) A. Bachmann, Hübner's Zeitschrift für Paraffin- und Mineralöl-Industrie 1879 Nr. 11 p. 52.

3) J. Grabowsky, Monit. scientif. 1879 Nr. 450 p. 675.

4) W. Jvison Macadam, Chemic. News 1879 XL Nr. 1035 p. 148.

5) Fried. Redl, Hübner's Zeitschrift für Paraffin- und Mineralöl-Industrie 1879 Nr. 11 p. 57; Industrie-Blätter 1879 Nr. 31 p. 281; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 294.

Anwendung rauchender Schwefelsäure gänzlich absieht. Es beruht allein auf der Entfärbung durch thierische Kohle. Wenn man geschmolzenes Erdwachs mit der dreifachen Gewichtsmenge Thierkohle bei bestimmter Temperatur durch sechs Stunden agitirt und dann die Masse in dazu geeigneten Extraktionsapparaten durch Schwefelkohlenstoff oder Benzin extrahirt, so erhält man, nach der Entfernung der Extraktionsmittel, ein fast weisses Produkt, welches dem rohen Erdwachse in Consistenz und Bruch vollkommen ähnlich ist. Nach der neuen Methode giebt der Ozokerit eine Ausbeute von 90 Proc. gebleichten Stoffes. Die Analyse des Ozokerit zeigt einen Theergehalt von 8—12 Proc. (je nach Qualität des Rohmateriales), es stimmt somit die praktische Ausbeute mit der theoretischen. Das Produkt der Bleichung ohne Anwendung von Säure kann nach dem Verf. wol nicht Ceresin, sondern nur weisses Erdwachs genannt werden und unterscheidet sich im Handelswerthe ungefähr wie Talg von Stearin. Das weisse Erdwachs enthält alle flüssigen Kohlenwasserstoffe gebunden, welche das Ceresin nach bisherigen Methoden gearbeitet, nicht enthält, indem bei letzterem die Oele durch die Reaktion der Schwefelsäure total verkohlt werden. Es ist einleuchtend, dass ein derart gebleichtes Erdwachs, welches circa 15—18 Proc. Oele enthält, als Beleuchtungsmaterial absolut unbrauchbar und werthlos ist. Da das Ceresin hauptsächlich zu Mischungen mit Bienenwachs verwendet wird, so ist es nicht auffallend, dass die daraus verfertigten Wachskerzen von geringer Qualität sind. Während das ölfreie Ceresin als Beleuchtungsmaterial dem Bienenwachse völlig gleich kommt, so ist eine Mischung von ohne Säure gebleichtem Erdwachse mit Bienenwachs ein schlechter Beleuchtungsstoff. (Somit hat die neue Reinigungsmethode nur einen bedingten Werth. d. Red.) —

Th. Oppler[1]) (in Doos bei Nürnberg) bespricht in eingehender Weise die wirthschaftlichen Verhältnisse der Mineralöl- und Paraffinindustrie. — E. Lippmann und J. Hawliczek[2]) stellten ein Derivat des Braunkohlenparaffins, das Eikosylen dar. Nachdem die Verff. die früheren Untersuchungen über das Paraffin und die Versuche zur Chlorirung desselben kurz berührt, theilen sie zuvörderst mit, dass beinahe sämmtliche im Handel vorkommenden Paraffine sauerstoffhaltig sind. Es wurde deshalb das Handelsprodukt zunächst mit Natrium behandelt und dadurch der Sauerstoff entzogen. Zur Chlorirung des so gereinigten Produktes benutzte man Phosphorpentachlorid, welches man dem in Tetrachlorkohlenstoff aufgelösten Paraffin hinzusetzte und mit demselben erhitzte. Hierbei wurde ein Chlorid von der Formel $C_{20}H_{39}Cl$ erhalten, welches

1) Der Zolltarif für Chemikalien, Berlin 1879 p. 28.

2) E. Lippmann und J. Hawliczek, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 69; Hübner's Zeitschrift für Paraffin- und Mineralöl-Industrie 1879 Nr. 21 p. 104; Dingl. Journ. 232 p. 284; Chem. Centralbl. 1879 p. 227; Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXII Nr. 12 p. 637.

bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke sein Chlor in Form von Salzsäure abgab. Den hierbei entstehenden Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{38}$ nennen die Verff. Eikosylen. Derselbe besitzt alle Eigenschaften eines Olefins und giebt ausser dem obigen noch ein anderes Chlorderivat, $C_{20}H_{38}Cl_2$. Das Eikosylen wäre hiernach homolog mit dem Cetylen, $C_{16}H_{30}$, und als ein hohes Glied der Acetylenreihe anzusehen. — E. Sauerlandt[1]) (in Aussig a/E.) publicirte eine Arbeit über das specifische Gewicht des Paraffins. Vor einigen Jahren beschrieb M. Albrecht[2]) Untersuchungen über das specifische Gewicht des Paraffins *aus Braunkohlentheer* und kam dabei zu dem Resultat, dass mit der Härte des Paraffins das specifische Gewicht steigt. Verf. hat nun das specifische Gewicht von mehreren aus *galizischem Ozokerit* dargestellten höheren Gliedern jener Reihe von Körpern, die man mit dem gemeinsamen Namen „Paraffin“ bezeichnet, bestimmt, und zwar nahm er als Versuchsobjekte weisse Paraffine von 56° C. bis 82° C. Schmelzpunkt. Es gelang nicht, aus dem als Rohmaterial dienenden Ozokerit von 70/72° C. Schmelzpunkt ein Paraffin zu gewinnen, dessen Härte 82° C. übersteigt[3]). Das specifische Gewicht der Paraffine bestimmte Verf. bei 20° C. und zwar behufs besserer Controle zuerst in Wasser, dann in Amylalkohol und endlich in verdünntem Aethylalkohol. Amylalkohol ist fähig bei der angegebenen Temperatur bis 0,15 Proc., und verdünnter Aethylalkohol von 0,895 specifisches Gewicht bis zu 0,30 Proc. von den zur Untersuchung genommenen Paraffinen zu lösen. Da nun das Paraffin mit dem Lösungsmittel nur kurze Zeit in Berührung bleibt, und bei einigen vorgenommenen Wägungen nach der Bestimmung des specifischen Gewichtes kein Mindergewicht am Paraffin constatirt werden konnte, so blieb das Lösungsvermögen der Alkohole unberücksichtigt. Die nachstehende Tabelle giebt die erhaltenen Resultate und bestätigt, dass je härter das Paraffin desto grösser das specifische Gewicht ist.

Paraffin vom Schmelzpunkt	Gefundenes spec. Gewicht bei 20° C. in			Durchschnitt auf 3 Decimalen
	Wasser	Amylalkohol	verdünntem Aethylalkohol	
56° C.	0,913	0,912	0,912	0,912
61° „	0,921	0,923	0,922	0,922
67° „	0,927	0,927	0,926	0,927
72° „	0,934	0,937	0,935	0,935
76° „	0,940	0,938	0,939	0,939
82° „	0,943	0,944	0,943	0,943

1) E. Sauerlandt, Hübner's Zeitschrift für Paraffin- und Mineralöl-Industrie 1878 Nr. 18 p. 81.

2) Jahresbericht 1875 p. 1060.

3) Galletly will (Jahresbericht 1871 p. 870) aus Bogheadkohle bei 80° C. schmelzendes Paraffin dargestellt haben. O. Krug hatte Ozokeritstückchen (bernsteingelb) von der Insel Tschelekän in den Händen, deren Schmelzpunkt über 90° C. lag.

Paraffin von 56° C. aus Braunkohlentheer hat nach Albrecht 0,910—0,912 specifisches Gewicht, also ziemlich dasselbe wie das aus Ozokerit dargestellte Paraffin von demselben Schmelzpunkt. Ueber die Ausdehnung, welche diese harten Paraffine beim Uebergang vom festen in den tropfbar-flüssigen Zustand erleidet, beabsichtigt der Verf. Versuche anzustellen. —

Liebermann[1]) empfiehlt das Paraffin als *Exsiccator*, um Gasen Schwefelkohlenstoff etc. zu entziehen. (Die Verwendung des Paraffins in Grasse zur Aufnahme der Riechstoffe der Veilchen, des Jasmins etc. kommt auf das nämliche Princip hinaus. d. Red.) —

Paul Huth[2]) bringt über die Paraffin- und Mineralölindustrie Schottlands, die auf der Verarbeitung der Bogheadkohle beruht, folgende Notizen. Aus 233,000 Tons à 20 Ctr. = 4,660,000 Ctr. Kohle wurden im Jahre 1878 erzielt:

8,040,000 Gallonen = 650,000 Ctr. Rohöl (Theer).

Daraus fabricirte man:

500,000	Gallonen	=	ca.	40,000	Ctr.	Naphta,
4,000,000	„	=	„	320,000	„	Brennöl,
1,035,000	„	=	„	82,000	„	schwere Oele,
200,000	„	=	„	16,000	„	Zwischenöle
		und	„	62,000	„	Paraffin,
		ferner	„	23,000	„	schwefels. Ammoniak
				543,000	Ctr.	= 82 Proc. Ausbeute;

Fabrikationsverlust also 18 Proc. Das betreffende Unternehmen arbeitet mit einem Betriebskapitale von 600,000 L. Sterling = 12,000,000 Mark und besitzt 12 Kohlengruben, in denen sowie in den Fabriketablissements 2100 Arbeiter beschäftigt sind. Die vorhandenen Maschinen entsprechen 3495 Pferdekräften. Zwei Aethereismaschinen mit einer Leistung von 200 Ctr. Eis pro Tag und daneben Luftcompressionsmaschinen sorgen für Kälteerzeugung. Den Werth eines Centners Rohöl berechnet man an Ort und Stelle mit 5 Mark, der Preis für die Kohle stellt sich auf 20 Pfg. per Ctr. Da nun aus 22,4 Ctr. Kohle erfahrungsmässig 3 Ctr. Rohöl = ca. 13,4 Proc. erzielt werden und à 20 Pfg. 22,4 Ctr. Kohle Mark 4,48 kosten, so ist die Kohle per 1 Ctr. Theer auf Mark 1,493 zu berechnen; die Differenz zwischen Mark 5 = Verkaufswerth für einen Centner Theer und ca. Mark 1,50 = Mark 3,50 bilden also Fabrikationskosten und Verdienst, welche von einander zu trennen wir nicht in der Lage sind. Die specifischen Gewichte werden angegeben:

für	Naphta	mit	0,725
„	Lampenöl	„	0,805/15
„	Mediumöl	„	0,840/60.

---

1) Liebermann, Dingl. Journ. 233 p. 350.

2) Paul Huth, Hübner's Zeitschrift für Paraffin- und Mineralöl-Industrie 1879 Nr. 9 p. 12.

Die Paraffine treten mit 4—5 Proc. in harter und mit 4—5 Proc. in mittelharter resp. weicher Qualität auf. Die Tagespreise sind ungefähr folgende:

für Lampenöl	Mark 12,—	per 100	Kilogrm.
„ Lubricating Oil	„ 22,—	„ 100	„
„ Mediumöl	„ 16,—	„ 100	„
„ Naphta	„ 11,50	„ 100	„
„ Paraffin (durchschnittlich) .	„ 156,—	„ 100	„

Ueber den Stand der Photogen- und Paraffinfabriken der Provinz Sachsen[1]) im Jahre 1878 liegen folgende Mittheilungen vor: (siehe Seite 1172).

A. Wagner[2]) (in München) publicirte über Prüfung des Petroleums auf dessen Feuergefährlichkeit eine längere Abhandlung, aus welcher wir Nachstehendes mittheilen: Als Typen der gebräuchlichen Petroleumprüfungsapparate bezeichnet der Verf. den amerikanischen, den englischen und den Berliner Apparat von Ernecke und Hanemann. Der amerikanische Apparat kann 8—10° C. höhere Angaben der Verpuffungstemperatur geben als der englische, und ist es bei Aufstellung einer Bestimmung zur Verhütung der Feuergefährlichkeit des Petroleums unbedingt nothwendig, genau anzugeben, nach welcher Methode und bei welchen Dimensionen der anzuwendenden Apparate die Probe vorgenommen werden muss; denn sonst sind die erhaltenen Zahlen ein Produkt des Zufalls und gar nicht vergleichbar. Zur Bestimmung der Verpuffungstemperatur empfiehlt sich der englische Apparat. Explosionen brennender Petroleumlampen seien nur zu einer Zeit vorgekommen, in welcher der Preis des raffinirten Petroleums sehr hoch war im Vergleich zur schwierig verkäuflichen Naphta, schon ein geringer Zusatz der letzteren, z. B. 5 Proc., machen aber das Petroleum sehr leicht entzündlich. Der gegenwärtige Preis des Petroleums sei so niedrig, dass sich eine solche Fälschung desselben nicht lohne. Das im Winter 1878/79 gelieferte Petroleum entwickelt zwar schon zwischen 25—30° C. verpuffbare Dämpfe, ist aber frei von Naphta und giebt keine unter 150° C. verdichtbaren Dämpfe. Obwol dasselbe in Millionen Petroleumlampen, z. B. in Deutschland gebrannt worden, sei keine einzige stattgefundene Explosion sicher bekannt geworden. Spirituslampen seien in dieser Hinsicht weit gefährlicher, Niemand spreche von deren Gefährlichkeit, nur weil sie länger eingebürgert sind als die Petroleumlampen. Die Verwendung schwerer flüchtiger Oele, wie das Möhringsöl, für Leuchtzwecke hält der Verf. für unrationell. Da genanntes Oel keine unter 263° C. siedenden Bestandtheile enthält, so müssen vom Rohpetroleum etwa 45 Proc. leichtflüchtiger Bestandtheile abdestillirt werden, so dass 100 Th. Rohöl (10 Proc. Rückstand und

---

1) Hübner's Zeitschrift f. Paraffin- u. Mineralöl-Industrie 1879 Nr. 3 p. 12.
2) A. Wagner, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1879 p. 82; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 247; Industrie-Blätter 1879 Nr. 26 p. 224; 28 p. 246; 29 p. 263.

Nr.	Firma der Fabrik	Ort	Verarbeiteter Theer Kilo	Wie viel ist Theer selbst producirt Kilo	Wie viel ist Theer angekauft Kilo	Zur Aufarbeitung verbrauchte Kohle Hektoliter	Zahl d. Arbeiter überhaupt	Zahl d. Arbeiter unverheirathet	Zahl d. Arbeiter verheirathet	Sa. d. Arbeiter und Familienmitglieder	Ungefähres Anlage-Kapital Mark	Ob 1878 in Betrieb und wie lange	Erbaut im Jahre
1	A. Riebeck in Halle	Webau	13,842,000	10,749,868	3,092,132	600,000	450	125	325	1300	1,800,000	das ganze Jahr	1859
2	Sächsisch-Thüring. Aktien-Gesellsch. f. Braunkohlen-Verwerthung in Halle	Gerstewitz	6,350,497	6,350,497	—	375,840	146	52	94	448	760,000	do.	1856
3	Vereinigte Sächs.-Thüring. Paraffin- u. Solarölfabriken	Döllnitz	4,135,262	2,409,369	1,725,893	251,502	72	20	52	259	750,000	do.	1856
4	Rossner, Schneider & Co. in Zeitz	Zeitz	3,930,000	1,350,000	2,580,000	208,000	104	24	80	310	750,000	do.	1864
5	Werschen-Weissenf. Braunkohlen-Aktien-Gesellschaft in Weissenfels	Köpsen	3,368,600	2,739,190	629,410	160,774	103	28	75	305	500,000	do.	1858
6	F. A. Vehrigs & Söhne in Teuchern	Teuchern	2,632,500	2,632,500	—	132,246	70	24	46	240	500,000	do.	1865
7	Waldauer Braunk.-Industrie-Aktien-Gesells. in Waldau	Waldau	2,169,990	2,169,990	—	173,410	47	4	43	191	570,000	do.	1873
8	Dörstewitz-Rattmannsdorf. Braunk.-Industrie-Gesellschaft in Rattmannsdorf	Rattmannsdorf	1,880,000	1,796,000	84,000	76,000	44	12	32	142	320,000	do.	1863
9	C. H. Schultz	Wildschütz	1,291,780	—	1,291,780	73,000	20	6	14	73	200,000	do.	1858
10	L. Schilling	Halle a. S.	1,225,237	—	1,225,237	60,364	24	3	21	94	180,000	do.	1867
11	Rehmsd. Mineralöl- u. Paraffin-Fabrik Aktien-Ges. vorm. B. Hübner, Rehmsdorf	Rehmsdorf b. Zeitz	1,031,000	708,500	322,500	116,217	45	2	43	195	861,000	do.	1856
12	Heinr. Otto Schmidt in Zeitz	Trebnitz bei Teuchern	1,002,700	1,002,700	—	72,233	19	8	11	45	225,000	do.	1863
13	Bunge & Corte in Halle	Oberröblingen am See	1,000,000	382,400	617,600	45,000	25	3	22	92	200,000	do.	1871
	Summa 1878:		43,859,566	32,291,014	11,568,552	2,344,586	1169	311	858	3694	7,616,000		
	Summa 1877:		40,182,531	29,121,655	11,060,876	2,257,027	1159	309	850	3712	7,463,236		
	Summa 1876:		37,010,348	25,872,192	11,138,156	2,211,014	1071	300	771	3497	8,105,173		
	Summa 1875:		35,931,697	25,642,434	10,119,363	2,187,306	1018	287	731	3328	8,116,036		

Verlust gerechnet) höchstens 45 Proc. Möhringsöl liefern würden. Allerdings bietet das Möhringsöl nicht nur keine Explosionsgefahr, sondern ist auch hinsichtlich des raschen Umsichgreifens der Flamme weit weniger gefährlich als Petroleum (ein mit Möhringsöl getränkter 30 Centim. langer Baumwollenzeugstreifen brannte 3 Minuten 18 Sekunden, ein gleich langer mit Petroleum getränkter nur 32 Sekunden). Eine Verschärfung der Vorschriften über Petroleumhandel hält der Verf. nicht für geboten; sie könnte nur das Petroleum vertheuern und zur Verfälschung mit der gefährlichen Naphta führen, weil in diesem Falle eine grössere Menge Naphta vom Rohöl abdestillirt werden müsste, die dann schwieriger verkaufbar und niedriger im Preise würde. Ein Lampenpetroleum, das bei 25° C. verpuffbare Dämpfe liefert, sei deshalb noch nicht explosionsgefährlich, wenn es nur frei ist von unter 150° C. condensirbaren Naphtaölen. Eine gesetzliche Bestimmung, welche verlangt, dass Petroleum keine unter 140—150° C. condensirbaren Dämpfe entwickeln darf, verdiene bei Weitem den Vorzug vor den bestehenden unbestimmten Verordnungen über Entzündlichkeit des Oels und seiner Dämpfe. Uebrigens sei, wie der Verf. mit völligem Rechte betont, eine fleissige Controle des Handels mit Petroleum nützlicher als der Erlass strenger gesetzlicher Verordnungen hierüber. —

M. Albrecht[1]) (in Riga) macht Mittheilungen über Petroleum in seiner Anwendung als Lampenöl. Während die Minimaltemperatur, unter welche der Entflammungspunkt eines ungefährlichen Petroleums nicht sinken sollte, bei 38° C. liegt, kommt doch wie bekannt, nicht selten im Handel amerikanisches Petroleum von weit niedrigerem Entflammungspunkte, bis zu 23° C., vor. Dies erklärt sich daraus, dass specifisch schwerere Destillate, um sie verkäuflich zu machen, mit den leichtesten Destillationsprodukten des Rohpetroleums, der sogenannten Naphta, für welche oft kein genügender Absatz vorhanden ist, vermischt werden. Ein wie geringer Zusatz von Naphta genügt, um den Entflammungspunkt des Petroleums bedeutend zu erniedrigen, zeigen die Versuche von White, Präsident der Sanitätsbehörde in New-Orleans, nach denen der Entflammungspunkt eines Petroleums, welches bei 44° C. entzündbare Dämpfe lieferte, durch Zusatz

von	1	Proc.	Naphta	auf	39,5° C.
„	2	„	„	„	33° „
„	5	„	„	„	28° „
„	10	„	„	„	15° „
„	20	„	„	„	4,5° „

Ein solches Mischöl aus einem specifisch zu leichten und einem specifisch zu schweren Oele brennt, obgleich es dasselbe mittlere specifische Gewicht erhält, wie das für gutes Petroleum erforderliche, auffallender Weise viel schlechter wie ein nicht mit leichten Oelen versetztes Destillat von demselben specifischen Gewicht. Es ist, als ob die Eigenschaft eines specifisch schwereren Oeles, träger zu brennen

1) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 74.

und von dem Dochte schwerer aufgesaugt zu werden, durch seine Vermischung mit einem sehr leichten Oele nicht verloren ginge. Das Oel fängt namentlich schlecht an zu brennen, nachdem ungefähr die Hälfte des Behälters leer gebrannt ist. Das Oel hat nun höher zu steigen, strömt dem Docht träger zu; derselbe erhält nicht mehr Oel genug, um eine lebhafte Flamme zu geben, und fängt an zu kohlen; je weiter die Verkohlung fortschreitet, desto trüber wird die Flamme, und je höher man den Docht herausschraubt, desto schlimmer wird das Uebel, bis die Flamme mitunter ganz verlischt, ohne dass das Oel völlig ausgebrannt ist. Ein Mittel, solches mangelhaftes Oel, wenn es einmal da ist, zu verwenden, ohne diesen Uebelständen ausgesetzt zu sein, wurde, wie der Verf. angiebt, einem Rigaer Petroleum-Importeur von einer amerikanischen Firma angegeben, bei der er wegen der schlechten Qualität des Petroleums reclamirte. Man empfahl, den Oelbehälter halb voll Wasser zu giessen, das Oel werde dann von Anfang bis zu Ende gut brennen. An dem alten Vorurtheil hängend, dass sich Oel und Wasser zusammen nicht vertragen und dass man das Oelgefäss einer Lampe sorgfältig vor jedem Tröpfchen Wasser hüten müsse, damit es das Aufsteigen des Oeles im Dochte nicht hindere, ist man im ersten Augenblick geneigt, diesen Vorschlag für absurd und unausführbar zu halten. Und doch ist er dies keineswegs. So brennt der Verf. das mangelhafte amerikanische Petroleum nicht mehr anders wie auf die angegebene Weise und ist von dem Resultate sehr befriedigt. Das Oel hat nicht mehr so hoch zu steigen und brennt mit nahezu gleichmässig hoher Flamme bis zu Ende. Der Docht kann mit seinem untern Ende im Wasser liegen, ohne dass dasselbe in seine Poren dringt, so lange überhaupt noch Oel in der Lampe ist. Erst wenn man das Oel völlig ausbrennen lässt, bis die Flamme verlischt, wobei auch das letzte kleine Auge Oel, welches auf der Wasserfläche schwimmt, nach dem Dochte herangezogen wird, kommt Wasser in den Docht, und dann ist er allerdings ohne vorherige Trocknung nicht mehr zu brauchen. Lässt man aber die Lampe nur so weit brennen, dass noch eine dünne Schicht Oel auf dem Wasser schwimmt, und füllt dann wieder auf, so wird man nicht den geringsten Uebelstand verspüren. Bei Milchglas oder anderen undurchsichtigen Oelbehältern kann man sich nur nach dem Kleinerwerden der Flamme richten, um den Moment zu erkennen, wo das Oel beinahe zu Ende ist; man wird ihn daher hier leichter verfehlen, wie bei Glasgefässen. Unsere neueren Petroleumlampen, und vor allen die Hängelampen, haben aber meistens so grosse Oelbehälter, dass die halbe Füllung mit Oel hinreicht, um die Lampe 6—8 Stunden brennen zu lassen. Ist sie nicht länger im Gebrauch, so hat man also nur dafür zu sorgen, dass sie jeden Morgen frisch mit Oel gefüllt werde, wodurch gleichzeitig Veranlassung zu täglicher Reinigung des Brennerrohres und des Korbes gegeben wird, die ein ebenso wichtiges Moment zum guten Brennen der Lampe abgiebt. Will man ganz sicher gehen, den Docht nach vollständiger Verbrennung des Oeles niemals Wasser nehmen zu lassen, so

halte man ihn so kurz, dass er nicht in das Wasser eintaucht, sondern unmittelbar über der stets in gleicher Höhe zu haltenden Wasseroberfläche endigt. Die im Gebrauch befindlichen langen Dochte sind überhaupt kein Vorzug; man wird sie, will man stets gutes Licht haben, in den seltensten Fällen völlig aufbrauchen können, sondern muss sie von Zeit zu Zeit durch frische ersetzen. Das Princip, Oel auf Wasser schwimmend zu verbrennen, ist von M. Zängerle in München schon vor Jahren bei Construktion seiner patentirten Petroleumlampe angewendet worden [1]). —

Im Laufe des Jahres 1879 erstattete Prof. V. Meyer [2]) in Zürich der Polizeidirektion des Cantons Zürich ein Gutachten über eine Verordnung, betr. den Verkehr mit Petroleum etc., in welchem er u. A. eine Anzahl von ihm angestellter Versuche beschrieb, aber auch an verschiedenen Punkten zu ausgedehnteren Untersuchungen anregte. Auf seine Veranlassung hat nun H. Hörler (Assistent am chemisch-analytischen Laboratorium des Polytechnikum Zürich) [3]), diese Untersuchungen ausgeführt und berichtet derselbe ausführlich darüber. Wir entnehmen daraus Folgendes. Zunächst handelte es sich darum, das *zulässige Minimum der Entflammungstemperatur* des in den Handel zu bringenden gereinigten Petroleums zu bestimmen. Darüber sagte V. Meyer u. A. „Die Untersuchung der Entflammbarkeit des Petroleums ist neuerdings in zahllosen Fällen ausgeführt und ist eine grosse Zahl von Apparaten zu diesem Zweck construirt worden. Allein die Apparate sind meistens von willkürlicher Gestalt und so construirt, dass ein richtiger Schluss auf die wahre Entflammungstemperatur aus mit ihnen angestellten Versuchen nicht gezogen werden kann. Der besonders häufig gebrauchte Apparat besteht aus einem cylindrischen Blechkasten, in welchem das Petroleum erwärmt wird. Der Deckel des Blechkastens ist mit zwei Durchbohrungen versehen; durch eine derselben geht ein Thermometer, welches in das Petroleum eintaucht, durch die zweite entweichen die entwickelten Dämpfe in die Atmosphäre. Der Kasten ist ungefähr zur Hälfte mit Petroleum, zur andern Hälfte mit Luft gefüllt. Man erwärmt nun das Petroleum und prüft von Zeit zu Zeit, ob eine durch die zweite Oeffnung eingeführte Flamme die Entflammung veranlasst; sobald dieselbe eintritt, wird die Temperatur des Oeles am Thermometer abgelesen und diese als Entflammungstemperatur bezeichnet. Dieser Apparat kann aber unmöglich die wahre Entflammungstemperatur angeben; denn nothwendigerweise hängt in demselben die gefundene Temperatur ab von der (willkürlich gewählten) Höhe des Apparates, sowie von der Entfernung der eingeführten Flamme von der Oberfläche,

1) Vergl. Jahresbericht 1873 p. 891.
2) Gutachten, betr. eine Verordnung über den Verkehr mit Petroleum, Neolin und anderen feuergefährlichen Flüssigkeiten; der Justiz- und Polizeidirektion des Cantons Zürich erstattet von Prof. Victor Meyer in Zürich. 1879.
3) H. Hörler, Dingl. Journ. 234 p. 52; Industrie-Blätter 1879 Nr. 52 p. 471; Chem. Industrie 1879 Nr. 12 p. 431; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 488.

welche nicht constant gehalten, weil nicht gesehen werden kann. Denkt man sich den Apparat etwas höher, so wird natürlich das Aufsteigen der mit Luft gemengten Dämpfe längere Zeit in Anspruch nehmen und der Entflammungspunkt später gefunden werden; inzwischen wird die Temperatur des Oeles sich gesteigert haben, und man wird die Entflammungstemperatur höher angeben. Unter der grossen Zahl von Veröffentlichungen, welche sich hierauf beziehen, sind nicht viele, welche überhaupt Zweifel an der richtigen Angabe eines solchen Apparates enthalten, wenige, welche denselben tadeln, und nur ganz vereinzelte (besonders Attfield[1])), welche sich von dem Apparate emancipirten. Wenn auch an manchen Orten darauf gehalten wird, dass der Apparat ganz genau vorgeschriebene und immer die nämlichen Dimensionen hat, so werden die Resultate zwar constant erhalten werden; aber sie sind darum nicht richtig, sondern durch die willkürlich gewählte Form des Apparates bedingt. Als die wahre oder absolute Entflammungstemperatur des Petroleums ist diejenige zu bezeichnen, bei welcher sich eine mit dem Petroleum geschüttelte Luftmenge durch Einführung einer kleinen Flamme entzünden lässt. Um zu ermitteln, ob ein Oel die zulässige Entflammungstemperatur hat, verfahre man etwa folgendermaassen: In einen Glascylinder von ungefähr 200 Cubikcentim. Inhalt bringe man etwa 40 Cubikcentim. des zu untersuchenden Petroleums und stelle nun den Cylinder verschlossen bis zu seinem obern Rande in warmes Wasser, so lange, bis das Oel und die darüber stehende Luft 36° zeigen. Als zulässige Entflammungstemperatur wurde 36° auf Grund der weiter unten mitgetheilten Erwägungen vorgeschlagen. Dann nehme man den Cylinder aus dem Wasser, schüttle heftig um, öffne und führe sofort eine kleine, aus einer zugespitzten Glasröhre brennende Gasflamme ein. Entzündet sich die Gasmasse, so ist das Petroleum zu verwerfen. Bleibt es unentzündet, so ist es zulässig. Verf. hat in dieser Weise einige Versuche angestellt und dabei gefunden, dass sich ein Petroleum, welches im gebräuchlichen Apparate eine Entflammungstemperatur von 23° gezeigt hatte, schon bei der im Zimmer herrschenden Temperatur (etwa 16°) entflammte, dass also der Apparat die Entflammungstemperatur um wenigstens 7° zu hoch angegeben hatte. Verf. will keineswegs verlangen, dass die Untersuchung immer und in jedem Fall nach dieser Methode ausgeführt werde; obgleich sie nicht umständlich erscheint, könnte sie doch noch vereinfacht werden, und er zweifelt nicht, dass sich bei einer vergleichenden Untersuchung zwischen den Ergebnissen, die nach dieser Methode, und denen, die mit einem bequemern, bestimmten Apparate von constanten Dimensionen erzielt werden, einfache Beziehungen ergeben werden. Es wäre daher zu wünschen, dass auf Grundlage des eben gegebenen Principes ein einfaches und zugleich bequem auszuführendes Verfahren zur Bestimmung der Entflammbarkeit ausgearbeitet würde. H. Hörler hatte nun eine

1) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 725.

Versuchsreihe angestellt, um zu prüfen, ob die nach diesen Angaben V. Meyer's erhaltenen Zahlen wirklich absolute seien, d. h. ob sie unabhängig sind von der Form und Grösse der Gefässe, von der verwendeten Menge Petroleum u. dergl. Er prüfte mehrere Petroleumsorten nach dieser Methode mit verschiedenen Modifikationen, nämlich mit verschieden grossen Cylindern und unter Anwendung verschiedener Verhältnisse zwischen Cylinderinhalt und Petroleummenge. In folgender Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt:

Oelmenge Cylinderinhalt	Cubikcent. 50 300	Cubikcent. 25 300	Cubikcent. 20 100	Cubikcent. 8,5 100	Angabe des üblichen Apparates
Petroleumprobe	Entflammungstemperatur				
Nr. 1	24°	24,5°	24°	25°	26°
2	15,5	16	16	16	20
3	24	23,5	23,5	24	27
4	23,5	24	25	24,5	26
5	24	23,5	24	24	28
6	19,5	19,5	19,5	19,5	24
7	23,5	23	24,5	23,5	27
8	21,5	22	21	23	24
9	18	18	18	19	26
10	19,5	20	20	20	24
11	23,5	24	24	23,5	28
12	17,5	18	18	18	24

Die Petroleumsorten, welche zu dieser Untersuchung verwendet wurden, waren sämmtlich aus verschiedenen Colonialwaarenhandlungen der Stadt Zürich entnommen. Die erhaltenen Resultate werfen ein trauriges Licht auf die Qualität der daselbst z. Z. in den Handel kommenden Petroleumsorten. Wie aus der Tabelle ersichtlich, wurden mit denselben Petroleumsorten auch vergleichende Versuche mittelst des üblichen Apparates angestellt. Die mit diesem Apparate erhaltenen Resultate sind nie oder fast nie die nämlichen, aus den von Meyer angeführten Gründen. Die nach dem Schüttelverfahren erhaltenen Resultate sind im Allgemeinen auch bei verschiedenen Verhältnissen vom Cylinderinhalt und Petroleummenge, sowie verschiedener Grösse des Cylinders gut übereinstimmende. Sonach giebt das V. Meyer'sche Schüttelverfahren die Basis für Versuche mit Petroleumprüfungsapparaten. Da zur allgemeinen Einführung in der Praxis das Schüttelverfahren nicht bequem genug ist, so werden die öffentlichen Chemiker solche Apparate zu benutzen haben, von denen ermittelt ist, dass sie mit denen des Schüttelverfahrens übereinstimmende, bez. in bestimmtem bekannten Verhältnisse stehende Resultate geben. Ueber das zulässige Minimum der Entflammungstemperatur spricht sich V. Meyer in seinem Gutachten folgendermaassen aus: „Das für den Gebr[illegible] bestimmte Petroleum muss so zusammengesetzt sein, dass [illegible] Temperaturen, denen es unter den Bedingungen seines Ge[illegible]

ausgesetzt ist, keine Dämpfe entwickelt, die, mit Luft gemischt, explodiren. Hierauf sind die zahllosen Vorschriften begründet, welche von den verschiedensten Fachmännern für die zu gestattende Zusammensetzung des Petroleums gegeben sind. Die Temperatur, bei welcher ein Petroleum Dämpfe entwickelt, die, mit Luft gemischt, sich entzünden lassen, bezeichnet man als seine Entflammungstemperatur. Die als das Minimum der zulässigen Entflammungstemperatur gewählten Zahlen sind sehr verschieden, und schwanken ungefähr zwischen 35 und 50°, in der grossen Mehzahl der Fälle aber liegt die gewählte Zahl höher als 38°. Es ist nicht zu verkennen, dass sich in der Wahl der Zahlen eine gewisse Willkür im Allgemeinen kundgiebt, und Verf. bemüht sich zu zeigen, dass die anderorts meist angenommenen Zahlen 38°, 40° und darüber unnöthig hoch gegriffen sind. Um ein von willkürlichen Annahmen freies Urtheil zu gewinnen, ist vor Allem zu untersuchen, welchen Temperaturen ein Petroleum sowol beim Lagern, als beim Verbrennen ausgesetzt sein kann. In Zürich ist die höchste vorkommende, ausnahmsweise beobachtete Temperatur 33,3°, während das Mittel der jährlichen Maximaltemperaturen 30° ergiebt. Man wird nun selbstverständlich sich nicht unmittelbar an der gefahrbringenden Grenze halten dürfen, sondern es erscheint billig, zu verlangen, dass die Entflammungstemperatur des Petroleums wenigstens 5° über dieser Grenze, d. h. mindestens bei 35° liege. Eine solche Zusammensetzung des Petroleums würde indessen nur die Gefahr der Explosion des lagernden Petroleums, noch nicht aber die der Petroleumlampen ausschliessen. Es kann nämlich das Oel in einer Petroleumlampe, während diese gebrannt wird, eine Temperatur erlangen, welche ein Entflammungsminimum von 35° als bedenklich erscheinen lässt. Man weiss, dass, zumal bei den ärmeren Klassen, wenn viele Personen in einem Zimmer vereinigt sind und der Ofen, wie häufig geschieht, übermässig geheizt wird, die Zimmertemperatur bis auf 26° steigen kann; eine noch höhere Temperatur wird nicht vorkommen, da sie nicht leicht zu ertragen ist. Uebersteigt nun die Temperatur des Oeles die der Umgebung um 5° (wie unten noch weiter zu erörtern), so wird sich das Oel auf 31° erwärmen, und um auch unter diesen Bedingungen noch 5° unter der Entflammungstemperatur zu bleiben, muss gefordert werden, dass das Entflammungsminimum auf 36° festgestellt werde. Eine solche Forderung wird aber allen billigen Ansprüchen genügen. Man könnte vielleicht einwenden, dass es nach den Untersuchungen von Chandler u. A. Petroleumlampen giebt, in denen die Temperatur des Oeles viel höher, ja in einigen Fällen (bei Metalllampen) selbst auf die Höhe von 50° steigt. Allein hierauf ist zu erwidern, dass in diesem Falle die Construktion der Lampen eine durchaus verwerfliche ist, und dass demnach diese Ergebnisse für die zu fordernde Zusammensetzung des Petroleums ohne Belang sind. Von Wichtigkeit scheint es dem Verf., dass die Behörde die Construktion der Petroleumlampen controlire und darüber wache, dass nur solche Lampen dem Gebrauch übergeben werden, in

denen nach mehrstündigem Brennen die Temperatur des Oeles die der Umgebung um nicht mehr als höchstens 5° überschreitet. (Es ist etwas viel verlangt, dass die Behörde — welche? — die Construktion der Lampen überwache. Viel eher ist es die Aufgabe der Lampenconstrukteure, die Lampe so einzurichten, dass auch ein den V. Meyer'schen Forderungen nicht ganz entsprechendes Oel darin ohne alle Gefahr gebrannt werden kann. d. Red.) Um sich über diesen Punkt ein Urtheil zu bilden, hat Verf. eine Reihe von Versuchen angestellt, und bei diesen haben eine Anzahl guter, aber keineswegs ausgewählter und zum Theil billiger Petroleumlampen, welche geprüft wurden, nur einen Ueberschuss der Oeltemperatur über die Zimmertemperatur von etwa 3° ergeben; selbstverständlich wurden die Lampen für den Versuch bis zum Eintreten völlig constanter Temperatur gebrannt. So zeigten 2 Lampen bei einer Zimmertemperatur von 18° eine Oeltemperatur von 21°. Um zu sehen, ob diese Differenz unabhängig von der Höhe der umgebenden Temperatur sei, brachte man die eine dieser Lampen in einen Raum von 2,5° und fand bei dreistündigem Brennen derselben die Oeltemperatur constant bei 5°, also um fast genau ebenso viel wärmer als die Umgebung, wie er bei 18° gefunden. Die wenigen Versuche, welche V. Meyer in dieser Hinsicht angestellt hat, hat nun Hörler durch eine grössere Anzahl von Beobachtungen ergänzt, die an Lampen von möglichst verschiedener Form, Grösse und Construktion angestellt wurden, indem er untersuchte, wie hoch die Temperatur in ihren Oelgefässen nach 5stündigem Brennen des gleichen Oeles (Nr. 12 der oben mitgetheilten Tabelle) steige. Die in den Lampen herrschende Temperatur wurde von Viertelstunde zu Viertelstunde notirt. Der Versuch wurde in einem Zimmer vorgenommen, in welchem die Temperatur 16° betrug. Das Petroleum hatte 15°.

Temperatur des Petroleums in der Lampe	1	2	3	4	5	6	7
9 Uhr Morgens . .	15°	15°	15°	15°	15°	15°	15°
9¼	18	20	17,5	17	17	17	16,5
9½	24,5	24	19	19,5	19	20	17
9¾	25	26	22	22	19,5	20	17
10	27	26	23	25	20	20	17,5
10¼	28	27	23,5	25	21	21	18
10½	29	28	24	25	21,5	21,5	18
10¾	30	28,5	24	25,5	21,5	22	18
11	30,5	29	26	26	22	22	18
11¼	30,5	29	26	28	22,5	22,5	18,25
11½	30,5	29	26	28	22,5	23	18,25
11¾	30,5	29	26,5	28	23	23	18,5
12 Mittags	31,5	29,5	26,5	28	23,5	23	18,5
12¼	32,5	29,5	26,5	28,5	23,5	23,5	18,5
12¾	35	30	26,5	28,5	23,5	23,5	19
1	35	30	26,5	28,5	23,5	23,5	19
1¼	35,5	30	26,5	28,5	23,5	23,5	19
1½	35,5	30	26	28,5	23,5	23,5	19
1¾	35,5	30	26	28,5	23,5	23,5	19
2	36	30	26	28	23,5	23,5	19

Lampe Nr. 1 war von ziemlich primitiver Construktion. Sie besass ein oval cylindrisches, blechernes Oelgefäss von 100 Cubikcentim. Inhalt; seitlich auf jenem, dem Oelgefäss, war ein Flachbrenner angebracht, diesem gegenüber steigt ein gekrümmter Arm in die Höhe, an welchem sich etwa 20 Centim. über dem Brenner ein Blechschirm befindet; am Ende des Armes befindet sich ein Häkchen, an welchem das Ganze aufgehängt werden kann. In der Züricher Gegend findet man diese Art Hängelampen ziemlich häufig, hauptsächlich bei den ärmeren Volksklassen. Lampe Nr. 2 ist eine sogen. Patentsicherheitslaterne, ebenfalls aus Blech construirt und für den Gebrauch in Scheuern, Ställen, Kellern u. dergl. bestimmt. Sie besitzt ebenfalls eine Art Flachbrenner. Der Inhalt beträgt 280 Cubikcentim. Lampe Nr. 3 ist aus Messingblech gefertigt und besitzt ein cylindrisches Oelgefäss von 250 Cubikcentim. Inhalt. Der Brenner ist ein einfacher Flachbrenner. Lampe Nr. 4 hat ein conisches Oelgefäss, ist aus Weissblech construirt und ist sonst von gleicher Grösse und Beschaffenheit wie vorige. Lampe Nr. 5 besitzt ein birnförmiges, aus Messing bestehendes und auf einem Teller von gleichem Metalle ruhendes Oelgefäss. Der Brenner ist aber ein Rundbrenner. Lampe Nr. 6 hat die gleiche Gestalt wie Nr. 4, ist aber mit einem Argandbrenner versehen. Lampe Nr. 7 ist eine gewöhnliche Tischlampe mit einem Fusse von Milchglas und einem Gefässe von der nämlichen Masse.

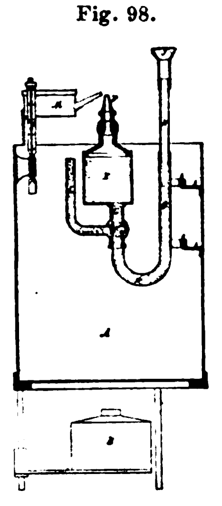
Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, zeigt die Lampe Nr. 1 die höchste Temperatur. Es ist dies leicht erklärlich, denn bei ihr ist die Flamme nur wenige Centimeter über dem Oelgefäss angebracht. Auch wird durch den Blechschirm sehr viel Wärme auf das Oelgefäss geworfen. Wie bereits angeführt, wurde zur Speisung der Lampen das Oel Nr. 12 verwendet, dessen Entflammungspunkt nach der Schüttelmethode als 19°, nach der Bestimmung im sonst üblichen Blechapparate als 24° betragend angegeben ist. In der Lampe Nr. 7 herrschte nach 5stündigem Brennen eine Temperatur von 19°. Wäre nun die Angabe des Blechapparates richtig gewesen, so hätte keine Entflammung stattfinden dürfen, bei Einführung des Flämmchens in den Oelbehälter der genannten Lampe fand aber eine solche wirklich statt; nach dem Ergebniss des Schüttelversuches war dies zu erwarten. — Die angeführten Beobachtungen lassen die Anwendung von metallenen Petroleumlampen als bedenklich erscheinen. Da es gewiss selten vorkommt, dass das gläserne Oelgefäss einer Lampe zerbricht, so dürfte die Ausschliessung jeder Petroleumlampe mit metallenem Behälter gewiss keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bieten. —

A. Bernstein[1]) (in Berlin W., Leipzigerstrasse 83) construirte einen Apparat zur Prüfung von Petroleum etc. auf ihre Entzündlichkeit bei bestimmten Temperaturen (D. R. P.). Zu diesem Zwecke wird die betreffende Flüssigkeit in einem geeigneten Gefäss, in dem sie sich unter hydrostatischem Druck befindet, bis zu der festgesetzten Temperatur erwärmt und es wird dann constatirt, ob bei dieser Temperatur entzündliche Dämpfe aus der Flüssigkeit entwickelt worden sind. Gleichzeitig kann auch ein Schluss auf die Dichte der so entstandenen Dämpfe gezogen werden. Das auf einem Dreifuss ruhende Gefäss *A* (Fig. 98) wird beim Gebrauch bis an den obern

1) A. Bernstein, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 517.

Rand mit Wasser gefüllt, welches durch die Lampe *B* erwärmt wird. Die Temperatur des Wassers wird am Thermometer *C* abgelesen. Ist die Erwärmung des Wassers bis zu einer für die betreffende Flüssigkeit festgesetzten Temperatur gestiegen, so setzt man den Apparat, der zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit dient, in das Gefäss ein und zwar in die Bügel *b b*. Dieser Apparat besteht aus einem kleinen cylindrischen Gefäss *E*, welches mit einem aufgeschraubten Deckel versehen ist. An diesen Deckel schliesst sich oben ein Rohransatz mit Hahn an und auf diesem ist wiederum ein kleiner Rohransatz *F* angebracht. Der Boden des Gefässes *E* ist durchbohrt und trägt an dieser Stelle einen Rohransatz *G*, welcher von einem Hahn *K* unterbrochen, sich nach unten verlängert, einen Bogen bildet und alsdann wieder vertikal nach oben steigt. Ein Glasrohr *H* bildet die Verlängerung des Rohres *G* und trägt oben einen Trichter *I*. Der Hahn *K* ist ein Dreiweghahn und es mündet in denselben ein seitliches Rohr *L*, welches sich ebenfalls vertikal nach oben wendet und in bestimmter Höhe endigt. Vermittelst des Hahnes *K* kann entweder eine Verbindung zwischen dem untern und dem obern Theil des Rohres *G* hergestellt werden, oder eine Verbindung zwischen dem untern Theile von *G* und dem Rohre *L*. Die Handhabung des Apparates ist nun folgende. Man schraubt den Deckel des Gefässes *E* ab, schliesst durch den Hahn *K* das Rohr *G* so ab, dass dasselbe mit dem Rohr *L* verbunden ist und füllt das Gefäss *E* z. B. mit Petroleum bis an eine bestimmte Marke. Dann schraubt man den Deckel auf und giesst Wasser oder eine andere zweckentsprechende Flüssigkeit in den Trichter *I*, welches entsprechend der Höhe des Rohres *L* in *G* einen bestimmten Stand erreichen wird. Nun dreht man den Hahn so, dass die Verbindung im Rohr *G* hergestellt ist. Eine Vermischung der Flüssigkeiten findet bei ihren verschiedenen specifischen Gewichten nicht statt. Den so vorbereiteten Apparat setzt man in das Gefäss *A*. Letzteres trägt an seinem obern Ende eine kleine Oellampe *M*, deren Flamme an die Spitze *F* streicht. Entwickeln sich Dämpfe aus dem Petroleum, so steigt das Wasser im Rohr *G*. Erreicht das letztere seinen höchsten Punkt, so wird der Hahn am Deckel des Gefässes *E* geöffnet. Die entwickelten Dämpfe entweichen unter dem Druck der Wassersäule in *G* durch die Spitze *F* und entzünden sich an der Flamme der Oellampe *M*. —

Fig. 98.



J. Biel[1]) (in St. Petersburg) führte gründliche Unter-

1) J. Biel, Dingl. Journ. 232 p. 354; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 204; Chem. Zeit. 1879 Nr. 22 p. 285.

suchungen amerikanischer und russischer Petroleumsorten aus. Zunächst hält er den Reichthum des Kaukasus an Petrol für so gross und unerschöpflich, dass durch ihn mit Leichtigkeit ganz Europa mit dem ganzen Bedarf an Leuchtstoff versehen werden könnte. Die 2000 Brunnen Nordamerikas lieferten in den Jahren 1865 bis 1875 durchschnittlich jährlich 625,000 Tonnen, die kaukasischen 70 Brunnen 105,000 Tonnen rohes Petrol. Die durchschnittliche jährliche Ausbeute eines Brunnens im Kaukasus ist also dreimal so gross als diejenige eines amerikanischen Brunnens, obwol die kaukasischen Brunnen zur Ersparung von Anlagekosten durchschnittlich nur 70 Meter, die amerikanischen dagegen 300—400 Meter tief gebohrt sind. Dabei ist das kaukasische Kerosin dem amerikanischen durch grössere Reinheit und wie Verf. in Gemeinschaft mit Wilm feststellte, auch bez. der Leuchtstärke überlegen. Aus den Verhandlungen der Petroleumimporteure mit dem Inspektor für Petroleumexport, Lockwood aus New-York, gehe hervor, dass die früher ausschliesslich Petroleum liefernden amerikanischen Brunnen grösstentheils erschöpft seien und nur noch 25 Proc. des gesammten Exports liefern könnten. Die übrigen im Bradforddistrikt gewonnenen 75 Proc. hätten wesentlich verschiedenere Eigenschaften als das ursprünglich gewonnene Oel. Verf. untersuchte eine Anzahl von Handelssorten amerikanischen und russischen Petroleums bez. des specifischen Gewichtes, Dampftension bei 35°, Verpuffungspunkt, Entzündungspunkt, Gehalt an Essenzen (bis 150° C. destillirend) Lampenöl (bis 270° C. siedend) und schwerem Oele (über 270° C. siedend) sowie bezüglich der damit erzielten Leuchtstärke unter Berücksichtigung des Abstandes der Flamme vom Niveau des Petroleums. Er stellt die Resultate in folgender Tabelle zusammen, in welcher russisches Kerosin *A*, *B* und *C* gewöhnliche Handelsorten aus drei verschiedenen Fabriken sind.

Untersuchte Sorte		Spec. Gew. bei 16°	Dampftension bei 35°	Verpuffungspunkt	Entzündungspunkt	Essenzen	Brennöl	Schweres Oel	Lichtstärke bei Niveauabstand von 6 Ctm.	9 Ctm.	12 Ctm.	14 Ctm.
			Mm.			Proc.	Proc.	Proc.				
Standard Oil		0,795	160	26°	30°	14,4	45,9	39,7	7	3,35	1,36	0,8
Astral Oil		0,783	5	48	51	2,2	87,8	10	7	4,5	3,0	1,36
Kaiseröl		0,789	13	44	46	5,5	80	14	7	6	3,0	1,36
Russisch	Kerosin Nr. O	0,803	201	26	29	33,5	66,5	—	7	6,25	4,45	3,7
Russisch	Kerosin A	0,817	73	28	30	15,4	73,2	10,5	7	5,2	4	3
Russisch	Kerosin B	0,822	45	30	35	12,8	78,3	8,4	7	5,7	3,2	1,65
Russisch	Kerosin C	0,821	95	25	26	15,25	71,25	13,5	—	—	—	—

Das amerikanische Astralöl nimmt demnach hinsichtlich der Sicherheit gegen Explosionsgefahr und Gehalt an wirklichen Brennölen den ersten Rang ein, ihm folgt das Bremer Kaiseröl, dagegen ist

das jetzt im Handel vorkommende amerikanische Kerosin gewöhnlicher Fabrikation durch seinen Gehalt an schweren Oelen und schwefelhaltigen Theerstoffen und dadurch höchst mangelhaftes Aufsteigen im Docht unbedingt als das schlechteste hinzustellen, wobei es noch nicht einmal in Bezug auf Gefahrlosigkeit irgend einen Vorzug vor den russischen Kerosinen voraus hat. Verf. tadelt bei der Fabrikation des russischen Kerosins vor allem das Bestreben, ein dem amerikanischen Petroleum gleiches specifisches Gewicht herzustellen, was sich beim russischen Petroleum nur durch Zusatz leicht entzündlicher Essenz (wie oben bis 33 Proc.) erreichen lasse. Verf. stellte sich selbst durch Zusammenmischen der zwischen 150—270° siedenden Antheile aus amerikanischem wie aus russischem Petroleum Normalöle dar. Dieselben zeigten folgende Eigenschaften:

	Russisches	Amerikanisches
Specifisches Gewicht . . .	0,814	0,778
Verpuffungspunkt . . .	43°	46°
Entzündungspunkt . . .	45°	49°

Das specifische Gewicht des russischen Normalöls ist also bedeutend höher, als das des amerikanischen, dagegen der Entzündungspunkt etwas niedriger, aber immerhin um 8° höher als die allgemein angenommene niedrigste Grenze (38°) es erfordert. Auch die Lichtstärke beider Oele wurde photometrisch gemessen; dieselbe war bei verschiedenem Niveauabstande (von 6—14 Centim.) der Flamme gleich. Auch die Lichtstärke zweier Fraktionen von absolut gleichem specifischem Gewicht von amerikanischem und russischem Oel wurde geprüft. Das russische Oel vom specifischem Gewicht 0,808 siedete zwischen 170—190° und entzündete sich bei 41°, das amerikanische von genau demselbem specifischem Gewicht siedete zwischen 250—270° und entzündete sich bei 113°. Die Lichtstärke betrug bei einem Abstande von:

	Russisches	Amerikanisches
6 Centim. . .	7	5,7
9 „ . .	4,45	5,36
12 „ . .	2,3	0,5
14 „ . .	0,9	—

Es beweist dies, dass der Aufzug eines Kerosins unabhängig ist von dem specifischen Gewicht desselben, abhängig dagegen von der Siedetemperatur und um so grösser, je niedriger die letztere ist. Ferner hängt der Entzündungspunkt eines Kerosins nicht mit dem specifischen Gewichte zusammen, sondern ist ebenfalls ausschliesslich von der Siedetemperatur des betreffenden Oeles abhängig. —

Abel[1]) (in Stuttgart) entnahm vor einiger Zeit bei 6 Specereihändlern in Stuttgart Proben von Petroleum, um dieselben im Laboratorium der k. württ. Centralstelle für Gewerbe etc. auf ihre Entzündlichkeit und ihr specifisches Gewicht zu untersuchen. Die

1) Abel, Württemberg. Gewerbebl. 1879 p. 171; Wochenschrift für Fettwaaren etc. 1879 Nr. 14 p. 105; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 159.

Untersuchung auf die Entzündungstemperatur geschah mit einem neuen besonders zu diesem Zweck in England angefertigten Apparat. Derselbe besteht aus einem kupfernen Wasserbad, das mit Thermometer versehen ist; im Deckel des Wasserbades befindet sich eine cylindrische Vertiefung zur Aufnahme eines messingenen Petrolgefässes, in dessen Deckel ebenfalls ein Thermometer, sowie ein Schieber angebracht ist. Unmittelbar an der Schieberöffnung steht ein kleiner beweglicher Brenner für Gas oder, wenn dieses nicht zu Gebote stehen sollte, ein solcher für einen dünnen Docht. Soll nun das Petroleum auf seine Entzündlichkeit untersucht werden, so wird das Messinggefäss mit dem Oel gefüllt, der Deckel mit Schieber aufgesetzt, letzterer geschlossen, der bewegliche Brenner mit der Gasleitung in Verbindung gesetzt und eine kleine Flamme unterhalten; gleichzeitig erwärmt man das Wasserbad langsam bis auf etwa 60° C. Wenn das Quecksilber in dem Thermometer, der in das Petrolgefäss reicht, zu steigen anfängt, so öffnet man den erwähnten Schieber, der jedoch sogleich wieder geschlossen werden muss, nachdem durch einen einfachen Mechanismus die kleine Gasflamme in die Schieberöffnung geführt und auf diese Weise mit den Petroldämpfen in Berührung gebracht ist. Das Oeffnen und Schliessen des Schiebers muss rasch geschehen und jedesmal wiederholt werden, wenn die Temperatur des Oeles wieder um einen Grad gestiegen ist, bis schliesslich der Punkt eintritt, wo sich die Oeldämpfe, wenn sie in Berührung mit der Flamme kommen, entzünden; man liest nun die Grade ab, und hat somit die Entzündungstemperatur gefunden. — Das specifische Gewicht wurde mit der Mohr'schen Waage bei 15° C. bestimmt. Die Untersuchung der 6 Petrolproben hat nun ergeben, dass sich dieselben bei 25—28° C. entzünden und ein specifisches Gewicht von 0,793 — 0,803 haben; da nun bekanntlich eine Petrolsorte nur dann ohne Gefahr benützt werden kann, wenn ihre Entzündungstemperatur nicht unter 34° C. liegt, und das spec. Gewicht bei 15° C. nicht unter 0,795 und nicht über 0,804 beträgt, so sind die untersuchten Petrolsorten zur Verwendung zur Beleuchtung in gewöhnlichen Petrollampen nicht geeignet und für den gewöhnlichen Hausgebrauch gefährlich. (Der zum Prüfen benutzte Apparat ist von Ch. Norman, 166 Maxly-Road in Plumstead (England) bezogen worden und kostet 150 M.) — Zum Zwecke der Petroleumprüfung bestimmt O. Brenken[1]) 1) das spec. Gewicht; 2) die Temperatur, bei denen sich entzündliche und andauernd brennbare Gase entwickeln; dazu wird das Oel in einem 6,4 Centim. weiten und 4,7 Centim. tiefen, bis 1,2 Centim. vom Rande gefüllten Tiegel im Sandbade erhitzt und nach Erreichung der Versuchstemperatur und Entfernung vom Sandbade durch Darüberführen einer kleinen Gasflamme, ähnlich wie bei der Petroleumprüfung nach Hannemann[2]), in einem Vorversuche von 5 zu 5, in einem zweiten Versuche von 2 zu 2° geprüft; Oele, die beim Erhitzen

1) O. Brenken, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1879 p. 546; Chem. Zeit. 1879 Nr. 51 p. 770; Chem. Industrie 1880 Nr. 1 p. 28.

2) Jahresbericht 1871 p. 707; 1872 p. 846.

stark schäumen, sind zu vielen Verwendungen untauglich; 3) den Erstarrungspunkt; 4) die ungelösten Bestandtheile durch Auflösen von 10 Cubikcentim. in 10 Cubikcentim. Aether, Filtriren und Wägen des ausgewaschenen Rückstandes; 5) die Reaktion mit Natronlauge von 1,4 spec. Gewicht; 10 Cubikcentim. Oel werden mit 5 Cubikcentim. Natronlauge stark geschüttelt und im kochenden Wasserbade erwärmt; auch nach wiederholtem Schütteln muss die Natronlauge klar bleiben und ihr Volum nicht ändern; das Proberöhrchen muss absolut fettfrei sein; 6) die Reaktion mit Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht; beim Schütteln gleicher Raumtheile, je 7,5 Cubikcentim. Oel und Salpetersäure darf keine oder nur sehr geringe Temperaturerhöhung eintreten; diese lässt auf die Anwesenheit von Theerölen schliessen; 7) Reaktion mit Schwefelsäure von 1,53 spec. Gewicht; gleiche Volumina werden geschüttelt und im Wasserbade erwärmt; die Säure darf sich nur hellgelb färben; Braun- oder Schwarzfärbung zeigt mangelhaftes Raffiniren oder, mit Reaktion 6, Anwesenheit von Theerölen an; 8) Verhalten beim Schütteln mit Wasser; das Wasser muss klar bleiben, darf nicht von Schleimtheilen weisslich getrübt werden und nicht sauer reagiren. — Vor zwei Jahren [1]) brachten wir ein Referat über ein angeblich aus Petroleum hergestelltes Lampenöl, das sich durch hohe Leuchtkraft auszeichnen soll und als Möhrings-Oel bezeichnet wurde. Im polytechnischen Verein zu München äusserte nun kürzlich M. Zängerle [2]), der sich speciell mit dem Beleuchtungswesen beschäftigt hat, seine Ansichten über dieses Produkt. Er bemerkte, dass er das Möhrings-Oel sofort nach dessen Bekanntwerden untersucht und gefunden habe, dass es mit den von ihm vor 16 Jahren untersuchten Solarölsorten grosse Uebereinstimmung zeigte. Er sei der Ueberzeugung, dass das Möhrings-Oel auf ganz dieselbe Weise, wie seiner Zeit das Solaröl aus den Rückständen der Petroleum- oder Photogenfabrikation gewonnen werde, wenn dies auch von den Verkäufern fraglichen Oeles hartnäckig geleugnet wird. Der Versicherung Heumann's, welcher das Möhrings Oel im Auftrage einer „angeblich amerikanischen Gesellschaft“ untersuchte, dass dasselbe „jedenfalls direkt aus dem Rohpetroleum gewonnen wird“, werde kein Sachverständiger Glauben beimessen. Dass man dieses Oel anstatt Solaröl „Möhrings-Oel“ nannte, sei erklärlich, denn als Solaröl würde es nach den mit demselben gemachten schlimmen Erfahrungen wol kaum einen Käufer gefunden haben. Weniger erklärlich und durchaus nicht gerechtfertigt sei aber, dass dieses Oel in pomphaften Annoncen unter Angabe unwahrer und entstellter Thatsachen dem Publikum zum 3- bis 4fachen Preise seines reellen Werthes offerirt wurde. (Nach den Versuchen von Heumann ist das Oel bei Anwendung von kleinen Lampen, die am meisten im Gebrauche sind, 4 Mal, bei Anwendung grosser Lampen 3,1 Mal theurer als Petroleum.) Gelegentlich einer neuern Veröffentlichung von M. Zängerle, in wel-

1) Jahresbericht 1877 p. 1034.
2) M. Zängerle, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 326.

cher derselbe das Verfahren der Verkäufer des Möhrings-Oels und der Möhrings-Lampen bloslegte, entpuppte sich die „angeblich amerikanische Gesellschaft“ als ein Herr Möhring in Frankfurt. Nach Zängerle's Ansicht hat das sogenannte Möhrings-Oel vor gutem vorschriftsmässig gereinigtem Petroleum keinen Vorzug, sondern ist im Gegentheil ein geringwerthigeres Leuchtmaterial. —

A. Schottky [1]) giebt eine kritische Uebersicht über die Methoden der Prüfung des Petroleums und die dazu verwendeten Apparate. — Eine einfache Petroleum-Untersuchungsmethode schlagen L. Janke und A. Barth [2]) vor. Die Petroleum-Untersuchung mittelst des älteren Tagliabue'schen Instrumentes giebt verschiedene Resultate, je nach der Entfernung, in welcher, und nach der Schnelligkeit, mit welcher das brennende Hölzchen über das erwärmte Oel geführt wird. Die Verff. empfehlen nun, das Petroleum auf dem Wasserbade langsam zu erwärmen, so dass seine Temperatur in etwa 10 Minuten auf 37,7° C. steigt, bei 35° das Oel durchzurühren und bei 37,7° C. die Oberfläche einen Augenblick direkt mit der Flamme eines Streichholzes von normalen Dimensionen zu berühren mit der Vorsicht, dass die Flamme des Hölzchens dabei nicht erlischt. Nur Petroleum ist als nicht feuergefährlich zu betrachten, das, so behandelt, bei 37,7° C. sich nicht entzündet. — Skalweit [3]) äussert sich ebenfalls über Apparate und Methoden zur Petroleumprüfung. — In dem Seite 1176 erwähnten Gutachten Victor Meyer's in Zürich äussert sich derselbe bezüglich der für grössere Vorräthe von Petroleum bestimmten Lagerräume, dass dieselben mindestens 60 Meter von anderen Gebäuden entfernt seien (eben so wichtig wie die Entfernung ist auch der Umstand, dass die Lagerräume in der tiefstliegenden Gegend eines Ortes angelegt werden. d. Red.). Verf. empfiehlt ferner, dass für die Lagerräume das Bereithalten von Feuerlöschvorrichtungen obligatorisch gemacht würde. Freilich dürften diese nicht in Spritzen bestehen, da Petroleumbrände durch Wasser, auf welchem das brennende Oel schwimmt, nur in Ausnahmefällen gelöscht werden. Es ist nicht die Absicht des Verf.'s, unter der grossen Anzahl von Extinktoren [4]), welche für diesen Zweck vorgeschlagen worden sind, hier eine Auswahl zu treffen, zumal keiner derselben zur Löschung grösserer Brände ausreicht. In dieser Hinsicht möchte er viel weniger Positives vorschlagen, als vielmehr zu einer Untersuchung Anregung geben. Als Beitrag zu einer solchen möge der folgende Vorschlag betrachtet werden: Man bringe in dem Lagerschuppen eine Anzahl von Gruben an, in deren jeder mehrere

1) A. Schottky, Chem. Zeit. 1879 Nr. 16 p. 193; 17 p. 205.

2) L. Janke und A. Barth, Hannov. Monatsschrift 1879 Nr. 2 p. 97; Chem. Zeit. 1879 Nr. 42 p. 614.

3) Skalweit, Hannov. Monatsschrift 2 p. 89; Chem. Zeit. 1879 Nr. 42 p. 614.

4) Vergl. Jahresbericht 1866 p. 242; 1867 p. 249 und 357; 1873 p. 357 und 361; 1875 p. 533 und 534; 1876 p. 510; 1877 p. 404; 1878 p. 468.

Centner kohlensauren Kalks, in faustgrossen Stücken aufgehäuft liegen. Ausserhalb des Schuppens, in einiger Entfernung von demselben, stehen eine entsprechende Anzahl Ballons mit Salzsäure gefüllt parat, von denen Rinnen zu den Kalksteingruben führen. Sobald nun ein Brand ausbricht, giesst man von aussen die Salzsäure in die Rinnen, diese strömt auf den kohlensauren Kalk und entwickelt augenblicklich eine ungeheure Menge von Kohlensäure, welche, als ein die Verbrennung nicht unterhaltendes Gas, die Flamme, falls sie noch nicht allzuweit um sich gegriffen, ersticken, und, wenn das Dach noch unversehrt, dem Brande Einhalt thun wird. Diese Maassregel würde so gut wie gar keine Kosten verursachen. Einen absoluten Schutz kann sie natürlich auch nicht gewähren, da, falls die Flamme einmal das Dach zerstört hat, überhaupt ein Löschen des Brandes unmöglich ist [1]). —

L. Prunier und R. David [2]) veröffentlichten eine Arbeit über die Natur einiger krystallisirter Produkte, welche bei der industriellen Bearbeitung des Petroleums auftreten. Auf der Ausstellung zu Philadelphia 1876 konnte man einen schönen grünen Körper in prachtvollen Krystallen beobachten, der unter der Bezeichnung „neues Produkt" in der Reihe der amerikanischen Petrole aufgestellt war. Einer der Verf. setzte sich in Beziehung mit Herbert Tweddle in Pittsburgh, welcher den fraglichen Körper erhalten und bereits in mehrere Verbindungen von verschiedenen Siedepunkten zerlegt hatte, welche alle oberhalb derer der Paraffine zwischen 190 — 240° gelegen waren. Dieser Körper entsteht bei der nochmaligen Destillation der Petrole, welche schon Essenz (0,715 spec. Gewicht) und Beleuchtungsöl (0,800 spec. Gewicht) gegeben haben. Er scheint den grünlich-gelben Farbstoff und das fluorescirende Princip der amerikanischen Petrole zu enthalten. Durch wiederholte Destillation konnte Tweddle das grüne Produkt abscheiden, welches er Petrocen [3]) nannte. Dieses liefert durch Sublimation einen gelb-grünen Körper, Thallen [4]) genannt, und danach durch fraktionirte Krystallisation die übrigen Produkte (Carbocen, Carbopetrocen etc.), welche sich durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden. So war das Produkt beschaffen, welches die Verff. von Tweddle zur Weiteruntersuchung erhielten. Die Menge indess war sehr gering, weil die wenigen Kilogramme, welche Tweddle gewonnen hatte, aus der

1) Die erwähnte in Vorschlag gebrachte Löschvorrichtung für Petroleumlagerschuppen bewährte sich nach H. Hörler (in Zürich) bei Versuchen im kleinen Maassstabe (mit etwa 2 Kilogrm. Petroleum), die jedoch möglichst genau den im Grossen vorhandenen Umständen angepasst wurden, vortrefflich. (Die von Ommeganck — Jahresbericht 1874 p. 442 und 982 — warm empfohlene Verwendung des Chloroforms zum Löschen der Petroleumflammen ist sicherlich aller Beachtung werth. Auch der Schwefelkohlenstoff ist unter Umständen zum Ersticken des Feuers in geschlossenen Räumen durchaus am Platze. Die Red.)

2) L. Prunier und R. David, Compt. rend. LXXXVII p. 991; LXXXVIII p. 386; Bullet. de la soc. chim. XXXI Nr. 4 p. 158; 7 p. 294; Chemic. News 1879 XL Nr. 1036 p. 167; Chem. Centralbl. 1879 p. 132, 261.

3) und 4) Vergl. Jahresbericht 1876 p. 1111.

Behandlung von mehr als 50,000 Baril Petroleum herstammten. Geleitet durch die Resultate einer früheren Untersuchung über die Dissociation der leichten Petrolprodukte unter dem Einflusse einer raschen Erwärmung hatten die Verff. bereits das Studium der analogen Verbindungen begonnen, welche bei der industriellen Destillation der natürlichen Petrole entstehen. Ein Zufall verhinderte, diese Untersuchungen bis zu ihrer Vollendung fortzusetzen, bis der Gegenstand vorliegender Untersuchung zur Ausfüllung dieser Lücke verhalf. Es wurde zunächst festgestellt, dass die durch fraktionirte Destillation erhaltenen Produkte (Petrocen, Carbocen, Carbopetrocen und Thallen) nichts Anderes als Gemenge sind. Ihre Schmelzpunkte sind nicht beständig und durch methodische Anwendung von Lösungsmitteln lösen sie sich in eine Reihe von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Paraffinen) auf. Die Dichte dieser Körper ist beträchtlich. Das Petrocen, d. h. das erste Produkt, besitzt das spec. Gewicht 1,206 und trennt sich in Kohlenwasserstoffe, deren geringste Dichte bei 0,990, und in andere schwere, deren Dichte bei 1,27 und selbst 1,30 liegt. Durch Einwirkung von Brom und Schwefelsäure, welche sich der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bemächtigen, gelingt es, die Menge der gesättigten (Paraffine) zu bestimmen (5—15 Proc.). Diese Paraffine haben einen hohen Schmelzpunkt (70°, 80°, selbst 85°), während die gewöhnlichen Paraffine noch unterhalb 65° schmelzen. Unter den ungesättigten Kohlenwasserstoffen konnte mit Hülfe von Pikrinsäure und Dinitroanthracen sowie auf Grund der Schmelzpunkte, Siedepunkte und Löslichkeitsbestimmungen Anthracen, Phenanthren, Chrysen, Chrysogen etc. nachgewiesen werden. Die Elementaranalyse ergab einen Kohlenstoffgehalt zwischen 88 und 96 Proc. Das letztere Resultat ist insofern interessant, als es zeigt, bis zu welcher Höhe gerade der Wasserstoffgehalt vermindert werden kann, denn der betreffende Kohlenwasserstoff ist reicher an Kohlenstoff als Anthracen, Reten, Chrysen, welches doch die kohlenstoffreichsten und am besten untersuchten Kohlenwasserstoffe sind; ja obiger Kohlenstoffgehalt übersteigt sogar den der Steinkohle (80—90 Proc.), des Anthracits (94 Proc.) etc. Durch methodische Anwendung verschiedener Lösungsmittel (Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Essigsäure etc.) gelang es, die oben genannten Körper in eine Reihe von Verbindungen zu trennen, welche bei allen dieselben waren und nur in ihrer relativen Menge variirten. Durch fraktionirte Fällung und wiederholte Krystallisation wurden die Produkte so weit gereinigt, dass man an eine Untersuchung derselben herantreten konnte, und die Verff. hoffen bald die Natur der hauptsächlichsten Derivate feststellen zu können. Sie können indess jetzt schon mittheilen, dass diese interessanten Verbindungen die höchsten Glieder in der Reihe der Kohlenwasserstoffe bilden. In der That enthalten das Chrysogen von Fritzsche, das Parachrysen von Rasenack, das Benzerythren von Schulz weniger als 95 Proc. Kohlenstoff. Die Schmelzpunkte dieser Körper steigen bis 307° und selbst bis 320°, während die bis jetzt be-

obachteten Schmelzpunkte nicht über 300° liegen. Allein es wurden bis 95,7 Proc. Kohlenstoff in Körpern gefunden, welche vollkommen in Schwefelkohlenstoff löslich waren. Als Gesammtresultat ergiebt diese Untersuchung bis jetzt, dass unter den Nebenprodukten von der industriellen Behandlung des Petroleums dieselben Kohlenwasserstoffe der Acetylen- und der Benzolreihe vorkommen, welche unter den Destillationsprodukten der Steinkohlen sich finden. Dies steht im Einklange mit den Gesetzen der pyrogenen Gleichgewichte von Berthelot. Die aus dem Petroleum dargestellten Kohlenwasserstoffe stellen sich also allerdings mit einigen Ausnahmen parallel zu denen, welche aus den Steinkohlentheerölen oder durch Pyrogenation des Benzols gewonnen werden. Spätere Versuche haben zur Auffindung sehr kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe geführt. Durch die Methode der Lösungsmittel gelingt es eine körnig krystallinische Masse zu isoliren, welche stark grün gefärbt ist. Dieses Produkt ist in warmem Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich, wobei nur ein geringer kohliger Rückstand bleibt, welcher noch nicht $^1/_{30}$ der Masse beträgt. Nach der Verdampfung des Lösungsmittels erhält man eine pulverige rothbraune Masse, deren Analyse im Mittel 97,11 C und 3,4 H ergab, woraus sich die Formel $(C_6H_2)n$ berechnet. Dieselbe stellt einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von sehr geringem Wasserstoffgehalte dar. Durch wiederholte Anwendung geeigneter Lösungsmittel lassen sich noch verschiedene krystallisirte Kohlenwasserstoffe extrahiren, welche ausserordentlich reich an Kohlenstoff sind und eine neue Kategorie dieser Verbindungen bilden, deren Zusammensetzung den eigentlichen Kohlen, z. B. dem Russ, der Retortenkohle etc., nahesteht. Durch geeignete Erschöpfung mit Alkohol, welcher einige Procente Chloroform enthält, lässt sich ein weisser oder kaum gelblich gefärbter Kohlenwasserstoff von prächtigem Perlmutterglanz isoliren, welcher in feinen Nadeln krystallisirt. Er schmilzt bei 260°, ist stark elektrisch und besitzt eine sehr intensiv blaue Fluorescenz, ist fast unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform, löst sich in Petroleum, Benzol oder siedender Essigsäure, sowie in kaltem Schwefelkohlenstoff. Die Analyse ergab im Mittel 97,14 C und 3,05 H die Formel $(C_6H_2)n$ verlangt 97,29 C und 2,71 H. Um den Werth von *n* zu berechnen, suchte man die Pikrinsäureverbindung herzustellen; doch erhielt man hier je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitete, Pikrinsäuremengen, welche zwischen 1, 2 und noch mehr schwankten, verglichen mit ein und derselben Menge des Kohlenwasserstoffes. Das erste Pikrat schmilzt bei 185°, das zweite bei 135°. —

Ueber das Petroleum von Baku bringt Albrecht[1]) (in Riga) ausführliche Mittheilungen, aus welchen wir folgenden Auszug mittheilen. Obgleich die ganze Landzunge Apscheron reich an Naphtavorkommen ist, bleibt die Naphtaindustrie in der Nähe Baku's concentrirt, da dieser Ort durch seine Lage bedeutende Vortheile bietet und die hier befind-

1) Albrecht, Riga'sche Industriezeit. IV Nr. 14 p. 171; Hübner's Zeitschrift für Paraffin- und Mineralöl-Industrie 1878 Nr. 18 p. 83.

lichen Quellen für den Bedarf hinreichend ergiebig sind. Das Wermitchew'sche Bohrloch gab in 24 Stunden mehr als 200,000 Pud Naphta (1 Pud = 16,381 Kilo), wodurch deren Preis auf 3 Cop. per Pud sank. Der Naphtastrom ergoss sich über den Erdboden und bildete Seen, welche jetzt, nachdem es gelungen, das Hervorsprudeln zu verhindern, in der Sonne verdunsten und ein dickes Oel zurücklassen, welches nur den Werth der Naphtareste (Destillationsrückstände) besitzt. In ähnlicher Weise kam die Naphta aus einem Bohrloche der Burmeister'schen Compagnie als Fontaine hervor und floss auf den Boden ab, da ein Auffangen oder Verarbeiten der ganzen Menge unmöglich war. Während die amerikanische Naphta 60—80 Proc. leichtes Oel giebt und in fruchtbarer, holzreicher Gegend gewonnen wird, enthält die Naphta der Halbinsel Apscheron nur circa 33 Proc. leichtes Oel und wird in einer Gegend gewonnen, die arm an Holz und Wasser ist und deren Klima durch die Hitze des Sommers und die Winde im Winter höchst unangenehm ist. Die Entfernungen zu den Absatzorten sind sehr gross und zu dem tritt noch eine nicht unbedeutende Accise, welche die Regierung erhebt. Die aus den Bohrlöchern hervorquellende oder geschöpfte Naphta wird in Teichen gesammelt, welche gegen Sonne und Wind durch eine leichte Bedachung geschützt werden. Aus diesen Teichen wird die Naphta in Fässer gepumpt, welche 25 Pud fassen und an die Achse eines mit zwei grossen Rädern versehenen Wagens gehängt werden; oder sie wird in Schläuche aus Fellen verfüllt, welche auf den Wagen verfrachtet werden. Auf diese Weise kostet der Transport von dem Hauptgewinnungsorte Balahan bis nach dem 10 Werst (= 10,667 Kilometer) entfernten Baku pro Pud mindestens 4 Cop. (1 Rubel Silber = 100 Copeken = 2,5 Reichsmark). Durch den Mangel an Transportmitteln lassen sich nur geringe Mengen befördern; die Herstellung einer Leitung von genügend weiten gusseisernen Röhren von den Quellen bis nach Baku wird daher einen grossen Fortschritt bedeuten. Wie schon erwähnt, giebt die Bakusche Naphta nur 33 Proc. leichte Oele, so dass man aus 3 Pud Rohnaphta ungefähr 1 Pud Petroleum und $1^1/_2$ Pud Nebenprodukte erhält. Während Letztere in Amerika gut verwerthet werden, ja die schweren Nebenprodukte wegen ihrer Verwendung zu Schmierölen höher im Preise stehen, als das Petroleum, haben die Nebenprodukte in Baku noch den sehr geringen Handelswerth von 1—2 Copeken per Pud. Sie werden von den auf dem Caspisee fahrenden Dampfschiffen als Heizmaterial benutzt, finden in einigen Städten als Gasöle Verwendung und gehen in neuerer Zeit als Rohmaterial zur Schmierölerzeugung in's Innere des Reiches. Mitunter stockte aber den Raffinerien der Absatz auf ihre Naphtareste ganz, so dass sie, nur um sie aus dem Wege zu räumen, genöthigt waren, sie zu verbrennen. — Nach Aufhebung der Pacht wurde die Naphtagewinnung im Jahre 1873 in Russland freigegeben, aber von jedem Pud gereinigter Naphta von der Krone eine Accise von 25 Cop. erhoben. Diese Steuer wird namentlich durch die Willkür drückend, mit welcher die Beamten bei ihrer Erhebung verfahren, und durch die

mit ihr verbundene Schwierigkeit, die alten, unvortheilhaften Destillirapparate durch neuere, zweckmässige zu ersetzen. Es existiren in Baku 140 Petroleumraffinerieen, von denen die wenigsten mit vollkommenen Apparaten versehen sind. Daher steht die Qualität des Petroleums noch so sehr der des amerikanischen nach und auf allen Märkten ist der Preis desselben niedriger, wie der des pennsylvanischen. Der Petroleumexport Baku's betrug:

1873 . .	832,802	Pud,
1874 . .	1,336,672	„
1875 . .	1,990,041	„
bis September 1876 . .	2,250,000	„

und ist in den letztverflossenen zwei Jahren noch weiter bedeutend gestiegen. Zwei Fabriken haben mittelst rationeller Einrichtungen vorzügliches Petroleum geliefert, es wird daher mit der Zeit das Baku'sche Petroleum im Stande sein, das amerikanische ganz aus Russland zu verdrängen. Während Aussicht vorhanden ist, das Pud Petroleum in Baku für 50 Cop. liefern zu können, kostet heute das Pud amerikanisches Petroleum in den Hafenstädten ca. 2 Rubel 50 Copeken. — Das Petroleum wird aus Baku meist in grossen eichenen Fässern versandt, welche sich die Fabriken mittelst amerikanischer Maschinen selbst herstellen. Da in der ganzen Baku'schen Gegend kein Holz wächst, muss dasselbe aus weiter Entfernung herbeigeschafft werden. Diese Fässer fassen ca. 20 Pud und stellen sich auf 9—10 Rubel das Stück; durch lange Lagerung und auf den meist weiten Eisenbahntransporten hat man mit einer Leckage von ca. 15 Proc. bei der Verwendung dieser Fässer zu rechnen. Man benutzt auch amerikanische Barrels zur Verfüllung, die jedoch in Baku auf 3—4 Rubel das Stück zu stehen kommen, also nicht billiger wie die grossen, dagegen vor diesen den Vortheil grösserer Dichtigkeit darbieten. — Von Baku wird das Petroleum in Segelschiffen über das Caspische Meer geführt; der nördliche Theil desselben ist aber flach. Es ist deshalb eine Umladung aus den 3 Meter tief gehenden Segelschiffen in Lichterfahrzeuge nothwendig, welche die Sandbänke der Wolgamündung passiren können. In Astrachan folgt eine zweite Umladung in die tiefer gehenden Wolgabarken, welche die Fässer in die an der Wolga belegenen Städte zum Verbrauch oder zur Weiterbeförderung per Eisenbahn bringen. Es liegt auf der Hand, dass ausser den bedeutenden Kosten, die diese Umladungen verursachen, die grossen Fässer durch dieselben sehr leiden und so weiterer Anlass zu Verlusten entsteht. Die Segelschiffe machen 8—9 Reisen im Jahr, doch ist diese Zahl natürlich sehr von den herrschenden Windrichtungen abhängig. Die Naphtareste werden nicht in Fässern versandt, sondern in die offenen Schiffskörper gegossen, um welche oben ein erhöhter hölzerner Rand angebracht ist. Folgende Anlagen und Einrichtungen werden vorgeschlagen, um den Transport des Petroleums möglichst billig und bequem zu machen. 1) Eiserne Reservoirs, gross genug, um die Produktion der Fabriken während des Winters, wo die Abfuhr unterbrochen, aufnehmen

zu können. 2) Gusseiserne Rohrleitungen nach dem Hafen, durch welche das Petroleum durch eigenen Druck aus den Reservoiren in die Schiffe geleitet wird. 3) Dampfböte, welche das Petroleum in eiserne Bassins aufnehmen und mit Dampfpumpen versehen sind, welche die Behälter in 2 Stunden leeren. Der Tiefgang der Böte ist auf 9—12 Fuss zu bemessen, da bis zu dieser Tiefe die Lichterfahrzeuge auf das Caspische Meer hinausfahren können. 4) Bugsirböte zum Schleppen der Lichter bis nach Astrachan. In Astrachan sind nur Reservoirs für das für den lokalen Bedarf erforderliche Petroleum und für die Naphtarückstände zu bauen. Der grösste Theil des Petroleums wird in Reservoiren auf Barken die Wolga hinaufgeführt, wozu mehrere Schleppdampfer erforderlich sind. 5) Reservoirs an den Eisenbahnstationen und bei den grösseren Städten, welche an den Ufern der Wolga und Kama liegen, um Vorräthe für den Winter aufzuspeichern. 6) Zum Transport von Wolgahäfen auf der Eisenbahn bis in die grösseren Städte eiserne Behälter, welche auf die Plattformen gestellt werden. 7) Zum Füllen und Entleeren der Reservoirs sind Pumpen zu benutzen. Bei weiteren Leitungen können Röhren benutzt werden. —

Strippelmann[1]) bringt einen kurzen Abriss der ältesten Geschichte des Petroleums und dessen Anwendung. — Jul. Noth[2]) bringt eingehende Mittheilungen über das Vorkommen von Petroleum in Galizien. — Patrick Moir Crane und George Moir[3]) (in Manchester) haben ein Patent (E. P. Nr. 2769) auf die Unterlassung der Abscheidung der festen Petroleumrückstände aus dem von der Destillation zurückbleibenden Theile erhalten. Während bisher das sogenannte „Paraffin" durch Kälte und Auspressen aus diesem Desillationsrückstand besonders gewonnen wurde, lassen die Erfinder dasselbe darin und benutzen das Ganze als Schmiermittel. —

Zur unterscheidenden Erkennung der leichten Oele aus Rohpetroleum von den leichten Theerölen giebt Alfred Allen[4]) Nachstehendes an[5]). *Leichtes Petroleumöl* („Benzin" oder „Benzolin"). 1) Besteht aus Heptan (C_7H_{16}) und seinen Homologen. 2) Heptan enthält 84 Proc. Kohlenstoff. 3) Beginnt bei 54—60° C. zu sieden. 4) Spec. Gewicht bei 15,5° C. ungefähr 0,69—0,72. 5) Riecht nach Petroleum. 6) Löst Jod, die Lösung ist himbeerroth. 7) Selbst längere Zeit mit Kohlentheerpech in Berührung löst es von letzterem nur äusserst wenig und zeigt sich kaum gefärbt. 8) In der Kälte mit $^1/_3$ seines Volumens geschmolzener Krystalle reiner Carbol-

1) Strippelmann, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 40 p. 349.

2) Jul. Noth, Hübner's Zeitschrift für Paraffin- und Mineralöl-Industrie 1879 Nr. 13 p. 63.

3) Patrick Moir Crane und George Moir, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1494.

4) Alfred Allen, Chemic. News 1879 XL Nr. 1032 p. 101; Chem. Zeit. 1879 Nr. 43 p. 632.

5) Vergl. H. Hager, Jahresbericht 1875 p. 1060 und C. Häussermann, Jahresbericht 1878 p. 1193.

säure geschüttelt, bleibt die letztere ungelöst und bildet unter dem Oele eine von diesem getrennte Schicht. 9) Erfordert zur völligen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 2 Vol. absoluten Alkohols oder 4—5 Vol. Methylalkohols (von 0,828 spec. Gewicht). 10) Mit 4 Vol. Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht erwärmt, färbt sich die Säure braun, das Oel jedoch ist nur wenig angegriffen und bildet eine obere Schicht.

Kohlentheer-Naphta oder „Benzol“. 1) Besteht aus Benzol (C_6H_6) und seinen Homologen. 2) Benzol enthält 92,3 Proc. Kohlenstoff. 3) Beginnt bei 80° C. zu sieden. 4) Spec. Gewicht ungefähr 0,88. 5) Riecht nach Kohlentheer. 6) Löst Jod, die Lösung ist purpurroth, ähnlich einer wässerigen Chamäleonlösung. 7) Löst leicht Kohlentheerpech, die Lösung ist tiefbraun. 8) Mischbar mit reiner Carbolsäure in allen Verhältnissen. 9) Mischbar mit absolutem Alkohol in allen Verhältnissen. Bildet eine homogene Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen Methylalkohol (von 0,828 spec. Gewicht). 10) Völlig mischbar mit 4 Vol. Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht unter gleichzeitiger starker Erwärmung und Bildung einer dunkelbraunen Farbe. Ein Theil des gebildeten Nitrobenzols kann sich beim Abkühlen der Flüssigkeit als besondere Schicht abscheiden.

Zur quantitativen Trennung von leichten Petroleumölen und Theerölen eignet sich Versuch 10. Man behandelt das Gemenge der Oele in einem engen Kolben mit aufgesetztem Kühler mit Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht. Wenn die Reaktion beinahe vollendet ist, giesst man die Flüssigkeit in eine enge graduirte Röhre. Das abgelesene Volumen der obersten Schicht giebt annähend den Gehalt an Petroleumöl. Ist die vorhandene Menge Benzol bedeutend, so kann das gebildete Nitrobenzol nicht völlig in der Salpetersäure gelöst bleiben, es bildet alsdann eine selbstständige Schicht von tief brauner Farbe unter der Schicht Petroleumöl. Nitrobenzol und leichtes Petroleumöl können leicht bei Abwesenheit von Salpetersäure gemischt werden. Beim Schütteln mit starker Salpetersäure jedoch wird das Nitrobenzol von letzterer gelöst. Ein Theil des letzteren kann jedoch, wie schon erwähnt, eine eigene Schicht über der anderen Flüssigkeit bilden. Der Verf. machte die Wahrnehmung, dass die unter dem Namen Benzolin oder Benzin bekannten leichten Petroleumöle meist gegen 50 Proc. Heptan enthalten. —

Literatur.

1) Bernhard Hübner (Commerzienrath und Fabrikbesitzer), Die Produkte der trocknen Destillation, Braunschweig 1879.

In der vorliegenden vorzüglichen Arbeit (ein Separatabdruck aus A. W. Hofmann's Bericht über die chemischen Produkte auf der Wiener Weltausstellung von 1873) giebt der Verf. einen Ueberblick über die Produkte der trocknen Destillation der Steinkohle (Koks, Gas, Theer und Theerprodukte), des Harzes, der Knochen, des bituminösen Schiefers etc. und eine ausführliche Schilderung der Paraffin- und Mineralölindustrie (incl. der Petroleum-gewinnung).

2) Zeitschrift für die Paraffin-, Mineralöl- und Braunkohlen-Industrie, zur Besprechung der Produkte der trocknen Destillation und verwandter Stoffe (Petroleum, Ozokerit etc.). Herausgegeben vom Verein für Mineralöl-Industrie zu Halle a/S. Redigirt von Oscar Krug.

Die seit 5 Jahren (vergl. Jahresbericht 1875 p. 1067) erscheinende, von B. Hübner ins Leben gerufene Zeitschrift (im Jahresbericht unter dem Titel: *„Hübners Zeitschrift“* citirt) ist zu bekannt und geschätzt, als dass es noch nöthig wäre, ein empfehlendes Wort über den Werth und den Inhalt desselben zu sagen. —tt.

3) Leo Strippelmann, Die Petroleum-Industrie Oesterreich-Deutschlands, dargestellt zur Klarstellung deren Wichtigkeit und Zukunft und zur Aufklärung des für diese Industrie sich interessirenden Kapitals in geschichtlicher, geologisch-bergmännischer, wirthschaftlicher und technischer Beziehung. 2. Abtheilung: Oesterreich. Mit 2 lithogr. Tafeln. Leipzig 1879. G. Knapp.

4) H. Perutz, Die Industrie der Mineralöle, des Petroleums, Paraffins und Ceresins, nebst den neuesten Fabrikationsmethoden. Zweiter Theil. Mit 11 Holzschnitten und 2 lithographischen Tafeln. Wien 1880. Carl Gerold's Sohn.

In dem vorliegenden Werke, welches weniger als ein *zweiter* Theil des 1867 vom Verf. herausgegebenen Buches (vergl. Jahresbericht 1867 p. 727), denn vielmehr als eine neue umgearbeitete Auflage des letzteren zu betrachten ist, giebt der Verf. eine vollständige Uebersicht der Fortschritte auf den angeführten Gebieten und eine ausführliche Schilderung der seit jener Zeit hinzugetretenen Ceresinindustrie. Es sei von uns bestens empfohlen.

5) A Lecture on Petroleum, its History, Commercial Importance, Uses and Dangers. By P. Schweitzer, Ph. D. Missouri State University 1879. Columbia (Mo).

Nächst den Arbeiten von C. F. Chandler (Jahresbericht 1872 p. 841, 843; 1873 p. 877; 1876 p. 1114) ist die vorliegende Broschüre die beste Abhandlung über Petroleum, deren Verf. vielfach auf eigne Arbeiten sich stützt und vorzügliches statistisches Material über Petroleumproduktion und Export giebt. Die Arbeit ist im hohen Grade einer deutschen Bearbeitung werth.

Lampen (incl. Grubenlampen) und elektrisches Licht.

Im Schoosse des polytechnischen Vereins in München[1]) hielt Fr. Kathreiner einen Vortrag über Petroleumlampen. An der an den Vortrag sich knüpfenden Discussion betheiligte sich u. A. Max Zängerle, wobei er das von K. Heumann untersuchte und warm empfohlene Möhringsöl[2]) (vergl. S. 1185) auf seinen wahren Werth zurückzuführen suchte. — Die im vorigen Jahresbericht[3]) bereits kurz

1) Bayer. Industrie- und Gewerbebl 1879 Mai/Juni p. 167 und 175.
2) Jahresbericht 1877 p. 1034.
3) Jahresbericht 1878 p. 1198.

erwähnte Petroleumlampe mit Regulator von Sarre[1]) (D. R. P.) ist eine Schiebelampe. Der Petroleumbehälter derselben befindet sich seitlich oberhalb der Flamme. Der Oelbehälter hat im unteren Theile noch einen Boden, der selbstthätig durch ein Ventil geschlossen wird, sobald zum Zwecke des Füllens des Behälters eine Schraube aus der Einfüllöffnung am oberen Theile desselben herausgenommen wird. Wird die Schraube wieder eingeschraubt, so drückt dieselbe durch eine Ventilstange das Ventil nieder, so dass der Durchlass geöffnet wird. Die Mutter der Schraube ist unten und seitlich durchlöchert. Das Petroleum fliesst nun aus dem Petroleumbehälter durch ein Abfallrohr in den Dochtbehälter. Auf dem Abfallrohr ist eine Oeffnung angebracht, über welcher sich der Regulator befindet, dieser besteht aus einem Blechcylinder, der oben durch einen Deckel verschlossen ist, aber oberhalb eine kleine Oeffnung besitzt. Innerhalb des Cylinders befinden sich noch zwei Blechböden, die jede gleichfalls eine Oeffnung haben. Das Petroleum fliesst von dem oberen Behälter in den Dochtbehälter, hat das Oel aber die Oeffnung in dem Abfallrohr erreicht, so wird damit der Luft der Zutritt zum Behälter abgeschnitten und kommt in Ruhe. Das Oel steht nun im Dochtbehälter und Regulator gleich hoch, circa 8 Centim. unter der Flamme. Im Verhältniss zum Verbrauch des Petroleums findet die Luft durch die Oeffnungen des Regulators Zutritt, und somit auch das Oel aus dem oberen Behälter in den Dochtbehälter. Die im Regulator angebrachten Böden haben den Zweck, das Ausfliessen des Petroleums zu verhindern, sobald die Lampe umgeworfen wird. — Schuster und Baer[2]) liessen sich eine Schutzvorrichtung an Petroleumlampen gegen Zugluft patentiren (D. R. P. Nr. 4277), ebensoauch Rundbrenner (D. R. P. Nr. 5874 u. 7220). —

Lampendochte. Vonbriel & Beck[3]) (in Hanau), die sich 1878 Lampendochte aus Glasfäden in Deutschland patentiren liessen, nahmen neuerdings ein Zusatzpatent auf Dochte, die aus in Baumwolle genähten Glasfäden bestehen. Derartige Dochte werden in Form von Flach- und Rundbrennerdochten für Petroleumlampen und Herde in allen Breiten und Grössen angefertigt. Das Einsetzen der Glasdochte geschieht genau wie das der Garndochte. Die ersten drei Tage empfiehlt es sich, vor dem Anzünden der Lampe die verbrannten Theilchen des Gewebes mittelst eines Tuches leicht abzulösen, um dadurch die Glasfäden frei zu legen. Ist dies erreicht, so brennt der Docht ohne jede weitere Reinigung fort, so lange die Lampe in Gebrauch ist. Sollte sich nach längerm Gebrauch am obern Theil des Dochtes eine aus geschmolzenem Glas, Baumwollrestchen und Oeltheilchen bestehende feste Kruste bilden, welche zwar die Leuchtkraft durchaus nicht beein-

---

1) Sarre, Industrie-Blätter 1879 Nr. 26 p. 236.

2) Schuster und Baer, Dingl. Journ. 223 p. 490; 224 p. 522; 233 p. 371; 234 p. 392.

3) Vonbriel und Beck, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. [illegible] Sprechsaal 1879 Nr. 37 p. 333; Deutsche Industriezeit. 1879 p. [illegible]

trächtigt, das Abwinden des Dochtes aber erschwert, so drücke man mit einem flachen Gegenstand, am besten mit der flachen Hand, den Docht einmal nach unten in den Brenner hinein; hierdurch löst sich die Kruste sofort ab. Dieselbe bildet sich in der Regel nur da, wo das Auslöschen der Lampe nicht durch das Abwinden des Dochtes, sondern durch Ausblasen geschieht. Den Alleinverkauf dieser Dochte haben die Herren Huber & Co. in Hanau übernommen. — Schröder[1]) (in Stargard, Pommern) stellt Dochte in folgender Weise aus Schlackenwolle und Wasserglaslösung her. Die Schlackenwolle wird in eine geeignete Form gestampft, nachdem sie entweder vorher mit einer verdünnten Lösung von Wasserglas durchtränkt war oder indem man diese Operation nach dem Einstampfen vornimmt; schliesslich lässt man an der Luft trocknen. Durch grösseren oder geringeren Zusatz von Wasserglas kann man den Docht mehr oder weniger härten. — Haedecke[2]) (in Berlin) stellt Dochte aus Asbest (D. R. P. Nr. 2554) her[3]). Auch gebrannten Thon verwendet man als „Docht". Es ist ein Cylinder aus gebranntem Thon, dessen nicht in das Petroleum tauchender Theil, mit Ausnahme des oberen Endes, glasirt ist. — N. M. Aarkrog[4]) (in Kopenhagen) will Lampendochte in der Weise aus Filz herstellen, dass er den Filz zur Beseitigung von Unreinigkeiten und Fett in Wasser auskocht, dann zum Trocknen aufhängt, halbtrocken in eine dünne Leimlösung taucht, durch Bügeleisen ganz trocknet und dann mit einer steifen Bürste tüchtig bearbeitet, um ihn rauh zu machen. Zuletzt wird der Filz in Stücke von gewünschter Form und Grösse geschnitten. Bei Verwendung derartiger Filzdochte soll angeblich ein helleres und für die Augen weniger angreifendes Licht erhalten werden und der Verbrauch von Petroleum etc. wesentlich geringer sein als bei der von gewöhnlichen. —

C. Odling[5]) (in Nottingham) liess sich einen Verschluss für Grubenlampen patentiren (D. R. P. Nr. 5200). Zu der grossen Anzahl von Vorschlägen in Bezug auf Construktion von Sicherheitslampen, welche zu öffnen für den Arbeiter möglichst erschwert oder ohne Verletzung der Lampe geradezu unmöglich sein soll, ist durch die in Rede stehende Lampe abermals ein neuer hinzugetreten. Diese

1) Schröder, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 163; Industrie-Blätter 1879 Nr. 24 p. 210.

2) Haedecke, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 13 p. 102.

3) Die Verwendung des Asbestes zu Dochten ist so naheliegend, dass er ohne Zweifel lange vor der erwähnten Patentirung angewendet worden ist; und so führt denn Rud. Biedermann folgende Thatsache an: In einem Buche von Joh. Matthesius, benannt Sarepta oder Bergpostilla, gedruckt in Nürnberg 1587, steht wörtlich: „Denn das *Alumen plumosum*, das man sonst Federweiss, *pliant* oder salamanderbar pflegt zu nennen, das braucht man zu döchtlin, die nicht verbrennen, daher man es das ewige licht nennet." Ausserdem steht auch in Hausmann, Handbuch der Mineralogie, 1847 Bd. I p. 476, „dass man den Asbest zu Lampendochten verwende." Die Red.

4) N. M. Aarkrog, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 411.

5) C. Odling, Dingl. Journ. 234 p. 337.

Lampe hat folgende Einrichtung: Lampe und Oelgefäss sind zusammengeschraubt und das Zurückdrehen der Schrauben wird durch einen Bolzen verhindert, der, durch beide Theile gehend, mittelst einer starken Spiralfeder niedergedrückt wird. Feder und Bolzen sind von den bezüglichen Gefässen vollständig eingeschlossen, und es kann die Lösung der Verbindung nur dadurch erfolgen, dass mittelst hydraulischer Pumpe durch das Oelgefäss hindurch Wasser unter den Bolzen gepresst und dieser mittelbar, mit Hilfe einiger zwischenliegenden Stücke, gehoben wird. Der praktische Werth der Construktion steht auf gleichem Punkte wie der solcher Lampen, zu deren Oeffnen, bez. Schliessen die Anwendung von Löthkolben, starken Magneten u. dergl. erforderlich ist. Mögen solche Construktionen vom theoretischen Standpunkte aus auch vollkommen richtig sein, praktisch brauchbar sind sie nimmer; denn entweder sie besitzen zu viele bewegliche, bez. zart construirte Theile, sind also dem Zerbrechen oder Versagen zu sehr ausgesetzt, oder ihre Vorrichtung erfordert zu viel Zeit. Bei Anwendung von Sicherheitslampen kann es sich ja wesentlich nur um zweierlei handeln. Entweder die Lampe wird, wie auf den meisten Werken Englands, von den Arbeitern regelmässig gebraucht; dann ist auch damit zu rechnen, dass möglicherweise zwei oder drei Mal täglich mehrere Hunderte von Lampen vorzurichten sind, wobei natürlich das kleinste Mehr von auf eine solche zu verwendender Zeit für das Werk eine nicht unbeträchtliche Mehrausgabe im Gefolge hat. Oder die Lampen werden, wie auf vielen deutschen Werken, nur benutzt, um vor dem Einfahren der Mannschaft die Grube zu untersuchen; die Häuer erhalten dieselben nur vor besonders gefährdeten Punkten zur Arbeit selbst in die Hand. In letzterem Falle ist ein besonderer, schwierig zu lösender Verschluss nicht nöthig, denn die Untersuchung wird von Beamten oder besonders zuverlässigen Arbeitern ausgeführt, welche recht wol mit der Gefahr vertraut sind, welche das Oeffnen der Lampe bedingt; die Arbeiter aber erkennen schon daraus, dass sie überhaupt die Lampe erhalten, dass besondere Gefahr bei der Benutzung eines offenen Lichtes vor ihrem Arbeitspunkte vorhanden sei. — Die Sicherheitslampe von Gildemeister et Kamp[1]) (in Dortmund) besitzt doppelten Glascylinder und doppelte Drahtmäntel und die Luftzuführung wird durch den Oelbehälter bewirkt, wodurch man eine doppelte Sicherheit erreicht. Das äussere Glas wird nie so heiss, dass es beim Aufspritzen von Wasser zerspringt und das innere erhält in Folge der zwischen beiden Gläsern befindlichen Luftschicht eine so gleichmässige Temperatur, dass keine Spannung in demselben entsteht, also die Lampe ohne Schaden schräg gehalten werden kann. — Es wurde früher[2]) eine von Craig und Bidder erfundene Sicherheitslampe erwähnt, bei welcher, um unbefugtes Oeffnen seitens der Bergarbeiter zu verhindern,

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 29 p. 259.
2) Jahresbericht 1872 p. 856; 1877 p. 1056.

die Zuhaltung nur durch einen sehr starken Magnet geöffnet werden kann. Diese Lampe hat unter Anderem in den Gruben von St. Etienne bei Lyon Verbreitung gefunden. Neuerdings wird nun von Ch. Odling[1]) (siehe Seite 1196) eine Sicherheitslampe nach Patent Smith geliefert, welche auf einem ähnlichen Gedanken beruht wie die von Craig & Bidder. Der Verschluss wird hierbei durch eine ausserordentlich starke Feder vorgedrückt und beim Oeffnen der Lampe mittelst einer kleinen hydraulischen Presse zurückgeschoben. —

Zur Erkennung der Gegenwart von Grubengas in der Grubenluft benutzen Mallard & Le Chatelier[2]) die blaue Aureole, mit welcher sich eine in Grubengas haltiger Luft brennende Flamme umgiebt, doch ersetzen sie, um das Auge in der Beurtheilung empfindlicher, und die besagte Erscheinung kräftiger zu machen, die leuchtende Oelflamme durch die sehr viel heissere, aber fast unsichtbare Wasserstoffflamme und entdecken auf diese Weise in einem hierzu passend construirten Apparat selbst noch einen Gehalt der Luft von 0,25 Proc. an diesem Gas. Sie empfehlen die Vorrichtung dringend zur Verwendung in Bergwerken. — Cl. Winkler[3]) verbreitet sich über den Nachweis und die Untersuchung der schlagenden Wetter in den Steinkohlenwerken und bespricht die Apparate von Ansell[4]), Weyde[5]) und Schöpfleuthner. Letzterer empfiehlt als Indicator zur Sicherung gegen schlagende Wetter in Gruben und zur Nachweisung von Stickluft in bereits verlassenen Stolln, Schächten u. dergl. eine Art Waage, an deren einem Balkenende ein leichter, mit Luft gefüllter Glasballon hängt. In normaler Luft steht die Waage im Gleichgewicht; mischen sich derselben aber leichtere oder schwerere Gase bei, so geräth der Glasballon ins Sinken, bez. ins Steigen, und das entgegengesetzte Ende des Waagebalkens kommt hierdurch mit einer elektrischen Leitung in Contakt, schliesst diese und bewirkt so das Ertönen einer Lärmglocke[6]). —

Delaurier[7]) sucht das Grubengas dadurch unschädlich zu machen, dass er dasselbe in dem Maasse, wie es sich entwickelt, zur Verbrennung bringt, und zwar durch eine vielfach unterbrochene

1) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 153.

2) Mallard und Le Chatelier, Compt. rend. LXXXVIII p. 749; Monit. scientif. 1879 Nr. 449 p. 538; Industrie-Blätter 1879 Nr. 26 p. 236; Chem. Centralbl. 1879 p. 361.

3) Cl. Winkler, Jahrbuch f. d. Berg- und Hüttenwesen Sachsens 1878; Dingl. Journ. 231 p. 280.

4) Jahresbericht 1867 p. 743.

5) Jahresbericht 1870 p. 720.

6) Vergl. ferner die Erkennung von Grubengas und feuergefährlichen Dämpfen von R. Angus Smith, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1021 p. 266 und Cl. Winkler's Anleitung zur chem. Untersuchung der Industrie-Gase, II. Abtheil. p. 442.

7) Delaurier, Monit. industriel 1869 p. 465; Chem. Industrie 1880 Nr. 1 p. 25.

elektrische Leitung, welche an den Wandungen der gefährlichen Stellen hinläuft und von elektrischen Funken beständig durchschlagen wird. —

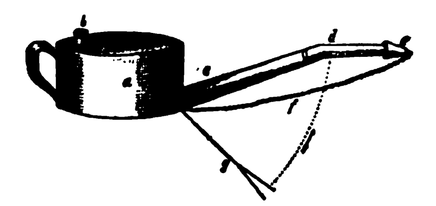
Ueber elektrisches Licht finden sich in der Literatur des Jahres 1879 Mittheilungen in Dingl. Journ. 231 p. 34, 423, 553, 554; 232 p. 235, 328, 516, 518; 233 p. 211, 212, 364; 235 p. 318; Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1879 p. 7, 16, 22; Deutsche Industriezeitung 1879 p. 344. — Ueber den Einfluss des elektrischen Lichtes auf die Zukunft der Theerfarbenindustrie siehe Ph. Greiff's Abhandlung p. 1003. —

Nachdem Fr. König[1]) bereits die Anregung dazu gegeben hatte, das sogenannte Einbrennen der Fässer, sowie die Reinigung der Gährlokale etc. von schädlichen Schimmelpilzen durch Verbrennung des Schwefelkohlenstoffes zu bewirken und hierzu eine Lampe construirt hatte, welche durch H. W. Dahlen[2]) schon eine Verbesserung erfuhr, hat H. Weidenbusch[3]) in Wiesbaden eine neue Lampe construirt, welche allein an eine derartige Einrichtung zu stellenden Anforderungen insoweit zu entsprechen scheint, dass solche zur Einführung in der Kellerei an Stelle des bisher allgemein gebräuchlichen Schwefelspans oder Fassbrandes empfohlen werden kann. Einem Aufsatz im „Weinbau" entnehmen wir Nachstehendes. Der Gründe, wesshalb der Schwefelspan nur als ein höchst mangelhaftes Hülfsmittel zu betrachten ist, giebt es zahlreiche. Einmal ist das von dem Span unzertrennliche Papier oder gar Leinwand eine Zugabe, welche dem Fass nur die Produkte einer unvollkommenen Verbrennung, also brenzlicher Art, zuführt und deshalb verwerflich ist. Anderseits giebt sich Niemand, der Fässer einbrennt, Rechenschaft von dem theoretischen Bedarf an Schwefel, welcher zur Entfernung des Sauerstoffs aus denselben erforderlich ist, so dass er diesen streng nothwendigen Bedarf um ein vielfaches zu überschreiten pflegt. Dieser Ueberschuss von Schwefel gelangt zwar nicht zur Verbrennung, weil die Flamme erlischt, sobald sie die Bedingung des Fortbrennens nicht mehr vorfindet, aber all dieser Ueberschuss läuft als geschmolzener Schwefel ab und fällt auf den Boden des Fasses nieder, wo er später beim Oeffnen oft haufenweise wieder erscheint. Bei einem Versuch, wo 48,5 Grm. Schwefelspan in einem Fasse von 160 Liter Inhalt zur Verbrennung gebracht wurden, ergaben sich 12 Grm. als wirklich verbrannt. Der Rest war abgeschmolzen und verloren. Dieser von diesem Verfahren unzertrennliche Luxusconsum an Schwefel erscheint hiernach als der bei weitem grösste Uebelstand und erklärt es genügend, wo die Massen von Schwefel bleiben, welche die Kellerei alljährlich verschlingt und es rechtfertigt sich hierdurch schon die Aufgabe der fortschreitenden Technik für derartige, nicht zu rechtfertigende Verluste und Uebelstände Abhülfe

1) Jahresbericht 1877 p. 283 und 1056.
2) Jahresbericht 1877 p. 283, 752 und 1056.
3) H. Weidenbusch, Hess. Gewerbebl. 1878 Nr. 26 p. 206; Dingl. Journ. 229 p. 99; Industrie-Blätter 1878 Nr. 34 p. 313.

zu schaffen. Zwar erreicht die oben angegebene Menge verbrauchten, resp. verbrannten Schwefels weitaus nicht das theoretisch erforderliche Quantum, welches circa 45—46 Grm. wäre. Die Erklärung dürfte jedoch darin liegen, dass die Verbrennung schon lange vorher aufhört, bevor aller Sauerstoff verzehrt ist, wie dies ja bei allen brennenden Körpern der Fall ist. Immerhin ist die Thatsache, dass von dem Schwefelspan mehr durch Ablauf verloren geht, als durch Verbrennung verzehrt wird, genügend, um die ganze Methode als verwerflich zu bezeichnen. Der sogenannte Gewürzschwefel kommt hier nicht in Betracht, da dessen Gebrauch von jeder rationellen Kellerwirthschaft verworfen wird. Der Schwefelkohlenstoff verdient nur um desswillen den Vorzug vor dem Schwefel, weil er vor Allem eine sehr reine, nur mit Kohlensäure gemischte schweflige Säure liefert, weil durch freiwilliges Erlöschen der Flamme desselben eine weitere Materialvergeudung verhindert wird, und die ganze Art und Weise, wie das Einbrennen der Fässer mit der neu construirten Lampe bewirkt wird, an Reinlichkeit, Schnelligkeit und Einfachheit Nichts zu wünschen übrig lässt, und der Kostenpunkt bei Beobachtung derjenigen Vorsichtsmaassregeln, welche die Lampe einmal erheischt, stets hinter dem des alten Verfahrens zurückbleibt. Die Beschreibung der Lampe ist durch Fig. 99 veranschaulicht. Die Lampe besteht aus dem Behälter für den Brennstoff *a*, in welchen derselbe durch den Schraubendeckel *b* eingefüllt wird. An dem Behälter ist das Dochtrohr *c* angelöthet, in welchem die Dochthülse *d* mit Reibung schliesst, welche vorn horizontal abgebogen ist, um in das Spundloch der Fässer eingeführt zu werden. Der Docht ist durch die Schraubenkappe *e*, welche an einer Kette *f* hängt, luftdicht abgeschlossen. Unter dem Dochtrohr ist ein umdrehbarer, gabelförmig getheilter Messingdraht *g*, dessen beide Enden gespitzt sind, angebracht. Dieselben dienen dazu, die Lampe, so lange sie im Spundloch des Fasses steckt, in wagrechter Stellung zu erhalten, während die Gabel im Ruhezustand an dem Dochtrohr anschliesst. Obwol bei der bekannten Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffes König es für unausführbar hielt, Dochte in den Lampen anzuwenden, die dicker als federkieldick sind, so hat sich diese Besorgniss doch als unbegründet erwiesen, und vorliegende Lampe lässt sich mit der grössten Leichtigkeit und Sicherheit handhaben, da der Hersteller nicht allein einen sehr langen, nach unten zu stärker comprimirten Docht in Anwendung brachte, sondern auch die Einfüllöffnung für das Brennmaterial nach unten durch eine Röhre fortsetzte, welche das Eindringen von Luft in das Innere der Lampe während des Nachfüllens fernhält.

Fig. 99.



Es ist daher nicht zu bezweifeln, dass sich der Brenner der Lampe auch noch für grössere Lagerfässer wesentlich vergrössern lässt, um die Produktion an schwefliger Säure in der Zeiteinheit nach Belieben zu steigern, nachdem die jetzt eingeführte Grösse einen Consum von circa 90 Grm. Schwefelkohlenstoff per Stunde entsprechend circa 600 Liter Fassraum liefert. Es erübrigt daher nur die Vorsicht bei dem Gebrauch der Lampe, dass sie nicht in der Nähe eines brennenden Lichtes und selbstverständlich nicht, so lange sie selbst brennt, aufgefüllt und stets für guten Schluss der beiden Oeffnungen gesorgt wird, wie überhaupt hinsichtlich der Behandlung und Aufbewahrung des Schwefelkohlenstoffes alle jene für Aether, Benzin, Petroleum etc. gültigen Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, und dem Personal, welches damit umzugehen hat, einzuschärfen sind. Die Lampe kann sowol in Weissblech (6 Mark), als auch in vernickeltem Messing (15 Mark) sammt dem Brennstoff (1 Mark pro Kilogrm.) von Weidenbusch & Cie. in Wiesbaden bezogen werden. —

Literatur.

1) Hippolyte Fontaine, Eclairage à l'Electricité. 2ème Edition. Paris 1879. J. Baudry.

2) Die elektrische Beleuchtung von Hippolyte Fontaine, deutsch bearbeitet von Fr. Ross. Zweite vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 81 Holzschnitten. Wien 1880. Lehmann & Wentzel.

3) Alex. Bernstein, Die elektrische Beleuchtung. Mit 16 in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin 1880. Jul. Springer.

Gasbeleuchtung.

A. Riebeck[1]) (in Halle a/S.) hat sich ein Verfahren zur Erzeugung von Leuchtgas aus Gasöl durch Einführung eines porösen, mit Gasöl getränkten Körpers zugleich mit der Steinkohle in die Retorte patentiren (D. R. P.) lassen, nach welchem in den bestehenden, für Steinkohlenverwendung eingerichteten Gasanstalten nicht nur ein viel besseres, leuchtkräftigeres Gas erzeugt, sondern auch die Menge des erzeugten Gases wesentlich erhöht werden soll, ohne dass an den Einrichtungen das Geringste geändert wird und ohne Vermehrung der Selbstkosten pro Volumeinheit und Lichtstärke. Das Verfahren, über welches ausser der Patentschrift auch einige Mittheilungen im „Berggeist“ vorliegen, besteht darin, dass das Paraffinöl, Gasöl etc., gebunden an einen porösen, Flüssigkeit aufsaugenden Körper, am besten Sägemehl in geeigneter Weise zugleich mit der

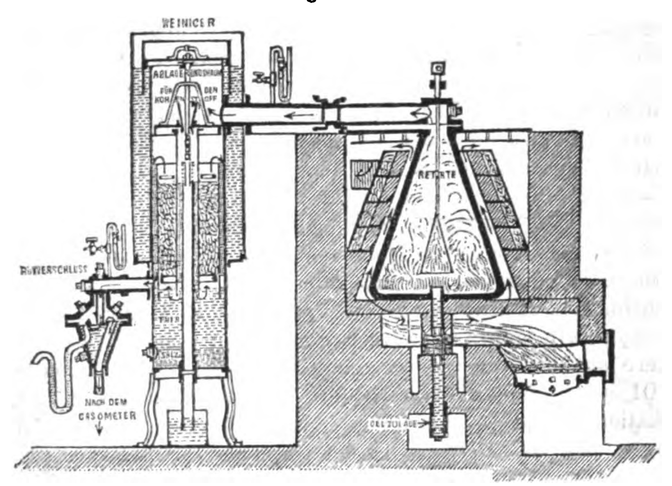
1) A. Riebeck, Patentblatt 1880 Nr. 1 p. 7; Chem. Industrie 1880 Nr. 2 p. 65; Deutsche Industriezeit. 1880 p. 86; Chem. Zeit. 1879 Nr. 52 p. 782.

Steinkohle in die vorher zur Rothglut erhitzte Retorte eingeführt wird. Das Sägemehl nimmt mehr als das Zweifache seines Gewichts an Gasöl in sich auf, ohne dasselbe ablaufen oder abtropfen zu lassen, vermehrt den Aschengehalt des Koks nicht, wol aber durch seine eigene trockene Destillation die erzeugte Gasmenge. Auch Steinkohlenstaub, welcher auf andere Weise nur schwer und mit geringem Nutzeffekt zu verwerthen ist, eignet sich für das Verfahren. Das Sägemehl oder der Steinkohlenstaub wird in möglichst trocknem Zustande in dünner Lage ausgebreitet und mittelst einer Brause mit Gasöl begossen; zur Durchtränkung von Sägemehl wird das Doppelte von dessen Eigengewicht an Gasöl verwendet, für Steinkohlenstaub ca. 10 bis 20 Proc. Die Menge des für eine Retortenfüllung zu verwendenden ölgetränkten Materiales kann bei Sägemehl 12—16 Kilogrm. pro Retorte, bei Steinkohlenstaub 25 bis 50 Proc. der Retortenladung betragen. Wesentlich ist es, dass das ölgetränkte Material zwischen zwei Lagen von gewöhnlicher ungetränkter Steinkohle eingebracht und nur auf die hintere Hälfte bis $^2/_3$ der Retorte vertheilt wird. Die Beschickung selbst muss bei Verwendung von Sägemehl mittelst einer Füllmulde geschehen, in welcher die ganze Ladung nach obigen Grundsätzen angeordnet wird. Die Füllmulde wird zuerst mit ca. 40 Proc. der gewöhnlichen Steinkohlenladung beschickt, dann werden ca. 30 Proc. des gewöhnlichen Steinkohlengewichts an ölgetränkten Sägespähnen darüber gebreitet und mit ca. 30 Proc. Steinkohlen bedeckt. Wird Steinkohlenstaub verwendet, so kann die Beschickung auch mit der Schaufel eingeworfen werden. Im Uebrigen wird ganz so gearbeitet, wie bei alleiniger Verwendung der Steinkohle. Auf diese Weise wird das ölgetränkte Material im ersten Stadium des Processes der direkten Einwirkung der Hitze entrückt und die Destillation tritt bei demselben nicht früher ein, als bis auch die dasselbe umhüllende Kohle in volle Thätigkeit tritt. Es wird also das Herausschlagen der Flamme durch die Eintragsthür vermieden. Bei der sogenannten Mischgaserzeugung, welche diesem Verfahren am nächsten kommt, tritt das aus dem Oele erzeugte Gas nicht in chemische, sondern nur in eine, wegen der Verschiedenheit des specifischen Gewichts sehr mangelhafte mechanische Verbindung (Mischung) mit dem Steinkohlengas. Anders bei dem neuen Verfahren. In Folge der innigen Mischung der gasentwickelnden Stoffe, ihrer entsprechenden Erwärmung etc. bilden sich nicht Steinkohlen- und Oelgas getrennt von einander, sondern nur eine konkrete aus den bekannten Bestandtheilen des Leuchtgases zusammengesetzte Gasmenge, deren Leuchtkraft um so grösser ist, je mehr die schweren Kohlenwasserstoffe, welche sich in dem Paraffinöl bereits fertig gebildet befinden, vorwalten. Es findet daher auch kein Ueberführen von Oeltropfen in die Vorlage statt, und kommen die hieraus sonst entstehenden Verluste in Wegfall. Von grösster Wichtigkeit aber ist der Umstand, dass man durch dieses Verfahren Produktionsmenge so wie Leuchtkraft des erzeugten Gases gleichzeitig nach Erfor-

derniss und Belieben steigern kann, ohne irgend welche Nachtheile mit in den Kauf zu nehmen, und dass fast werthlose Materialien in vortheilhafter Weise nutzbringend gemacht werden können. Was die Nebenprodukte anbelangt, so werden zunächst die Koks nur verbessert, namentlich aus dem magersten Steinkohlenstaub noch gute Koks gewonnen; Theer wird weniger erzeugt, als bei reinen Steinkohlen. Dagegen ist bei Sägemehl die anzuwendende Menge so gering (auf ca. 65—70 Kilogrm. nur 4—8 Kilogrm., oder etwa 7,5 Proc.), dass eine Holzessigbildung von irgend welchem Einfluss nicht stattfinden kann. Die städtische Gasanstalt in Halle a/S. hat das Verfahren angenommen und seit einigen Monaten dem Betrieb zu Grunde gelegt. Während man früher Mühe hatte, 11 Kerzenstärken pro Normalbrenner zu erzielen, werden jetzt trotz nur sehr geringer Anwendung von öl-getränktem Sägemehl mit Leichtigkeit 16 Kerzenstärken erzielt. —

P. Suckow & Co.[1] (in Breslau) liessen sich einen Petroleumgasapparat (D. R. P.) patentiren (Fig. 100). Derselbe zeichnet sich zunächst aus durch seine geringen Dimensionen, welche ihn zur

Fig. 100.



Aufstellung in schon vorhandenen Räumen, bei Fabrikanlagen z. B. im Kesselhause, geeignet machen; ferner ist die Form der Retorte derartig, dass die dampfförmig in dieselbe eintretenden Oele so lange darin bleiben, bis sie vollständig vergast sind. Der Reiniger ist so eingerichtet, dass durch eine Düse das ungereinigte Gas gegen eine rauhe Oberfläche geblasen wird, so dass sich aus dem Gase der Theerdampf ausscheidet; derselbe geht durch ein gerades, senkrechtes Rohr

1) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 7 p. 106; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 347.

direkt nach unten ab. Die Reinigung der Düse bei etwaiger Verschmierung erfolgt ganz selbstthätig. Das noch nicht ganz reine Gas geht erst zwischen Kratzbürsten nach unten, dann durch eine Schicht von Koks, Wiesenerz etc. nach oben, und nachdem es nochmals durch Kratzbürsten hindurch gegangen ist, welche von aussen durch einen Wassermantel kühl gehalten werden, passirt es einen Rückverschluss und geht dann in den Gasometer. Der Einsatz des Reinigers kann leicht herausgezogen werden, um diejenigen Theile, welche sich verschmutzt haben, zu reinigen. Das Oel wird in dem Apparat vollständig ausgenutzt, da die Oeldämpfe in Folge ihres grössern specifischen Gewichts so lange auf dem weiten, geraden Boden der Retorte lagern, bis sie vergast sind. Das Gas wird vollständig gereinigt, zuerst durch Stoss, wodurch der zähe Theer aus dem Gase abgesondert wird, ferner durch die Berührung mit der Schicht von Koks etc., zuletzt condensiren dunstförmige Stoffe aus dem Gase noch vollständig durch Berührung mit der von aussen gekühlten Kratzbürstenschicht. Der Apparat erfordert keine besonders sorgsame Behandlung, da Alles so eingerichtet ist, dass keine Störungen vorkommen, so z. B. ist ein besonderer Raum vorhanden zur Ablagerung des Kohlenstoffs, falls solcher durch zu hohe Hitze ausgetrieben ist, um die Rohre des Reinigers und sonstigen empfindlicheren Theile nicht zu verschmieren. Ferner ist bei der trichterförmigen Düse, durch welche das Gas durchgedrückt wird, um sich durch Stoss von Theerdämpfen zu befreien, ein Selbstreiniger angebracht, so dass die Düse sich niemals ganz verstopfen kann. Der Preis eines Apparates bis zu 50 Flammen beträgt 300 Mark, bis zu 100 Flammen 500 Mark und bis zu 200 Flammen 700 Mark; Gasometerglocken dazu kosten von 250—1350 Mark. —

Th. S. C. Lowe (in Morriston) und G. Spring Dwight[1]) (in Mont Clair) nahmen auf ihr rühmlichst bekanntes Wassergas (zu Leucht- und Heizzwecken) ein Patent (D. R. P. Nr. 3515). Aus der Patentschrift geben wir einen gedrängten Auszug, der sich insbesondere auf die zur Gaserzeugung dienenden Generatoren bezieht. Fig. 101 giebt einen Vertikalschnitt des Apparates; Fig. 102 eine Modifikation desselben Apparates. Der Apparat bezweckt die Erzeugung *α) von Heizgasen;* A ist der Gasgenerator, welcher aus einem Mantel B von Eisenblech hergestellt und mit feuerfesten Ziegeln C ausgefüttert ist; der Raum zwischen Mantel und Ausfütterung wird mit schlechten Wärmeleitern ausgefüllt. Unterhalb des Rostes E befindet sich der Aschenraum D, in welchen die Rohre F und G münden, das erste behufs Einführung von Dampf, der vortheilhaft stark überhitzt ist; das andere für erhitzte Gebläseluft. Die Decke des Generators wird durch den umgekehrten Trichter O^1 geschlossen, der das Innere des Generators

1) Von den Patentinhabern eingesendet den 9. Januar 1880. (Vergl. L. Ramdohr's Beschreibung des Lowe's Process, Jahresbericht 1876 p. 1135 und ferner die Broschüre von H. Wurtz über den nämlichen Process unter *Literatur*, Jahresbericht 1878 p. 1216.)

von der eisernen Füllkammer trennt, deren Oeffnung durch den Deckel *I* verschlossen werden kann. Nahe am Boden des Generators befindet sich eine dicht zu verschliessende Oeffnung, welche gestattet, nach dem Aschenraum *D* und der Heizkammer des Generators zu gelangen, um nach Entfernung der Roststäbe die Ausfütterung des Generators auszubessern, und die Roststäbe in Ordnung zu bringen. Vom oberen Ende des Generators führt ein Rohr *K*, welches an den Biegungen behufs Reinigung mit dicht verschliessbaren Oeffnungen *a* versehen ist, in die Kammer *T* des Schachtes *L*. Letztere besteht wie der Generator aus einem Eisenblechmantel *V*, welcher mit feuerfesten Ziegeln oder anderem passenden feuerbeständigen Material *U* ausgefüttert ist. Der innere Raum wird mit locker gebrannten feuerfesten Steinen, oder anderem passenden feuerbeständigen Material ausgefüllt, welches auf dem die Verbrennungskammer *T* von jenem Raum trennenden durchlöcherten Gewölbe T^1 ruht; ausser dem Rohr *K* mündet noch ein Rohr *S* in die Kammer *T* behufs Einführung passend

Fig. 101.

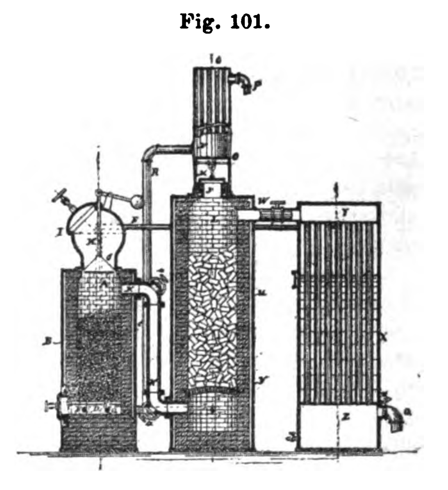
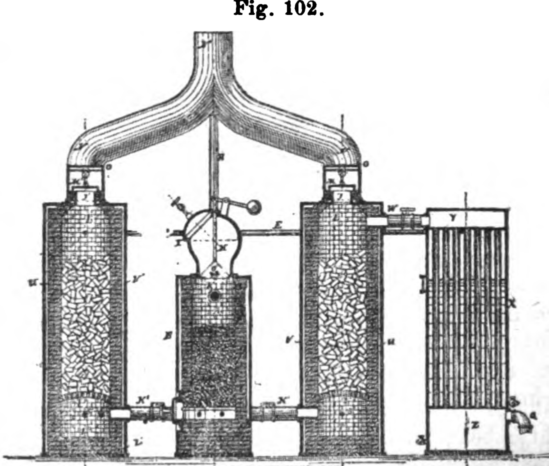


Fig. 102.



erhitzter Gebläseluft. In der Decke des Schachtes ist die Oeffnung *I* angebracht, welche nach dem Schornstein führt, in dem sich ein Wind-

erhitzer *N* befindet. Letzterer besteht aus einem Mantel von Eisenblech, mit den Böden *OO*, welche durch Rohre mit einander verbunden sind. Die Gebläseluft tritt bei *P* ein, umgiebt die Rohre, durch welche die Verbrennungsgase abziehen, verlässt den Erhitzer in stark erwärmtem Zustande, und gelangt durch die Rohre *RGS* in den Raum *D* des Generators *A* und die Verbrennungskammer *T* des Schachtes *L*, um in letzterem die Verbrennung zu unterstützen. Die obere Oeffnung *I* ist durch ein Ventil *M* abgeschlossen, welches passend belastet ist, und in eine Flüssigkeit taucht. Das Ventil wird automatisch gehoben, um die Gase entweichen zu lassen, wenn die Spannung derselben im Raum *L* zu hoch werden sollte. Das Ventil ist von aussen mittelst der Thür O^2 zugänglich und wird durch eine Kette mit Gegengewicht oder auf sonstige Weise ausbalancirt. Das Rohr *W* führt die Gase nach dem vertikalen Röhrenkessel *X*, welcher oben und unten mit Kammern *Y* und *Z* versehen ist. Durch das Rohr *Q* gelangen die abgekühlten Gase nach einem Reservoir. Soll der Apparat in Betrieb gesetzt werden, so wird auf dem Rost *E* des Generators *A* Feuer gemacht und das Ventil *M* des Schachtes *L* gehoben, so dass die Verbrennungsgase durch die Rohre des Winderhitzers *N* in den Schornstein entweichen können. In den Generator *A* bringt man alsdann irgend ein festes kohlenstoffhaltiges Material z. B. Anthracit, bituminöse Kohle oder Koks, Holz, feingeschnittenes Stroh, Kohlenstaub, Asphalt u. s. w. Unterdessen wird mittelst eines Ventilators oder eines anderen Gebläses Wind durch das Rohr *P* und den Erhitzer *N* unter dem Rost *E* und in die Verbrennungskammer *T* befördert, der auf den Rost *E* eine mässige Verbrennung einleiten wird. Hat das Brennmaterial in dem Generator *A* eine ziemliche Temperaturhöhe erreicht und befindet sich dasselbe in weissglühendem Zustande, so wird die in den unteren Schichten des Generators durch die Verbindung des Sauerstoffs mit Kohlenstoff entstandene Kohlensäure die hohe weissglühende Brennstoffschicht durchströmen, Kohlenstoff aufnehmen, und so in Kohlenoxyd verwandelt werden. Dieses Gas gelangt in Verbindung mit dem Schwefel der Kohle und anderen durch die Hitze ausgetriebenen Unreinigkeiten durch das Rohr *K* in die Verbrennungskammer *T*. Zugleich strömt durch das Rohr *S* womöglich erhitzte Luft in die letztere und es entsteht eine intensive Verbrennung; die heissen Gase gelangen durch das Gewölbe T^1 in den Raum *L* und erhitzen die in letzterem enthaltenen feuerfesten Ziegel bis zur Roth- oder Weissglut. Die dem Raum *L* entströmenden Verbrennungsgase erhitzen zugleich die Gebläseluft in dem Erhitzer *N* und befördern dadurch indirekt die Verbrennung. Nachdem das Brennmaterial in dem Generator *A*, sowie die Ziegel in *L* durch und durch Weissgluthitze erreicht haben, wird der Zutritt der Luft in den Raum *D* und in die Verbrennungskammer *T* abgesperrt, sowie das Ventil *M* geschlossen, und das Ventil des Rohres *W* geöffnet. Zugleich lässt man aus dem Kessel *X* womöglich überhitzten Dampf in den Raum *D* strömen,

welcher durch den weissglühenden Inhalt des Generators A streicht und in Berührung mit demselben sich in Wasserstoff und Kohlenoxyd zersetzt, welche Gase zusammen durch das Rohr K in die Verbrennungskammer T und durch den Inhalt des Schachtes L strömen. Aus letzterem gelangen sie mittelst des Rohres W in die Kammer Y des Kessels X, durchstreichen die Rohre desselben und unterstützen zugleich die Dampferzeugung und das Ueberhitzen des Dampfes in demselben. Die hinreichend abgekühlten Gase verlassen den Kessel durch das Rohr Q und werden nach einem Reservoir geführt, um von dort aus verbraucht zu werden. Nach einiger Zeit wird die Hitze in dem Generator A und dem Schacht L so abgenommen haben, dass bei der Zersetzung Kohlensäure entsteht, was man mittelst einer der bekannten Methoden prüfen kann, indem man dem Rohre W mittelst eines kleinen Hahns etwas Gas entnimmt. Ist eine Erhitzung des Brennmaterials im Generator nothwendig geworden, so muss man zunächst den Deckel I öffnen und den Trichter O^1 senken, so dass die in dem Generator und dem Schacht L enthaltenen Gase (Wasserstoff und Kohlenoxydgas) ausströmen und verbrennen können, damit keine Explosionen entstehen, wenn wiederum Luft in den ersteren geleitet wird. Der Dampfzufluss wird dann abgesperrt, das Ventil M geöffnet und Luft in den Generator und die Verbrennungskammer T geleitet, wie vorhin beschrieben. Es genügen jetzt einige Minuten, um beide Kammern genügend zu erhitzen, worauf wieder eine grosse Menge Gas, wie vorhin beschrieben, erzeugt werden kann. Besitzt der Dampf eine niedrigere Temperatur als die glühende Masse im Generator, so ist es vortheilhafter, ihn oberhalb des Rostes E einzuführen, um ein Auslöschen des Brennmaterials zu vermeiden, was stattfinden könnte, wenn der Dampf unterhalb des Rostes einströmt. Das Brennmaterial wird aus der Füllkammer H mittelst des Trichters O^1 in den Generator eingeführt, jedoch kann derselbe auch fortfallen und der Deckel I an den Generator angebracht sein. Fig. 101 und 102 stellt eine Modifikation des vorbeschriebenen Apparats dar, die mit einer Vorrichtung zum Ueberhitzen des Dampfes ausgestattet ist. Der Apparat besteht aus dem Ueberhitzer L^1, welcher in gleicher Weise wie der Schacht L eingerichtet und mit einer Verbrennungskammer T^3 in seinem unteren Theile und der Oeffnung J^1 nebst Ventil M^1 versehen ist. Die Verbrennungsgase gelangen aus dem Generator A mittelst der Rohre K^1 K^2 in den Schacht L und den Ueberhitzer L^1. Sobald das feuerfeste Material in L und dem Ueberhitzer L^1 in Weissgluthitze versetzt ist, wird das Ventil des Rohres K^2 sowie das Ventil M^1 geschlossen und durch das Rohr E^1 in den Ueberhitzer L^1 Dampf eingelassen. Derselbe passirt das weissglühende Material, gelangt in die Verbrennungskammer T^3, aus dieser durch Rohr E^1 in den Generator A und wird in demselben, wie vorhin beschrieben, zersetzt. Soll das Gas in Wohnungen oder Gebäuden verwendet werden, so kann man ein kleines Quantum Kohlenwasserstoff in den Generator A einführen, so dass man das Gas am

erkennen kann, falls es an undichten Stellen der Leitungen ausströmen sollte.

β) Fig. 103 und 104 zeigt einen Apparat zur *Erzeugung von Leuchtgas*. Derselbe ist genau so, wie der vorhin beschriebene eingerichtet, ist jedoch ausserdem noch mit folgenden Einrichtungen versehen. Das Reservoir P^1 dient zur Aufnahme von Petroleum oder einem anderen Kohlenwasserstofföl, welches durch die Pumpe O^2 in das höher gelegene Reservoir P^2 befördert wird. Aus dem letzteren führt ein Rohr I^1 in den Generator A, nachdem dasselbe zuvor einen Wassersack gebildet hat, um zu verhüten, dass Gas aus dem Generator entweicht, oder die Flamme sich dem Petroleum etc. mittheilt. Anstatt ein Rohr kann man vortheilhafter zwei oder mehrere anwenden, welche an verschiedenen Stellen des Generators einmünden, damit das Oel gleichmässig vertheilt wird; das Rohr Q leitet die Gase in den Waschapparat A^1 mit geneigter Scheidewand H^1, welche auf ihrer unteren Seite mehr oder weniger rauh sein und nach Belieben benutzt werden kann. B^1 leitet das Gas in den Scrubber C^1, welcher in der üblichen Weise mit Koks oder anderem passenden Material angefüllt ist. Aus dem Scrubber gelangt das Gas mittelst Rohr D^1 in den Gasometer E^1, oder nach einem anderen Aufbewahrungsort etc. G^1 ist ein Behälter zur

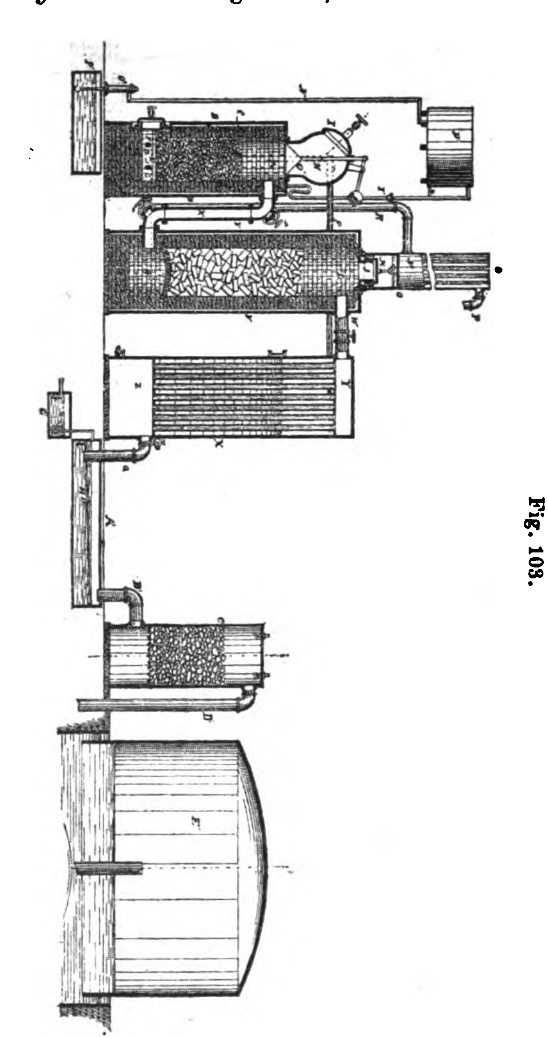
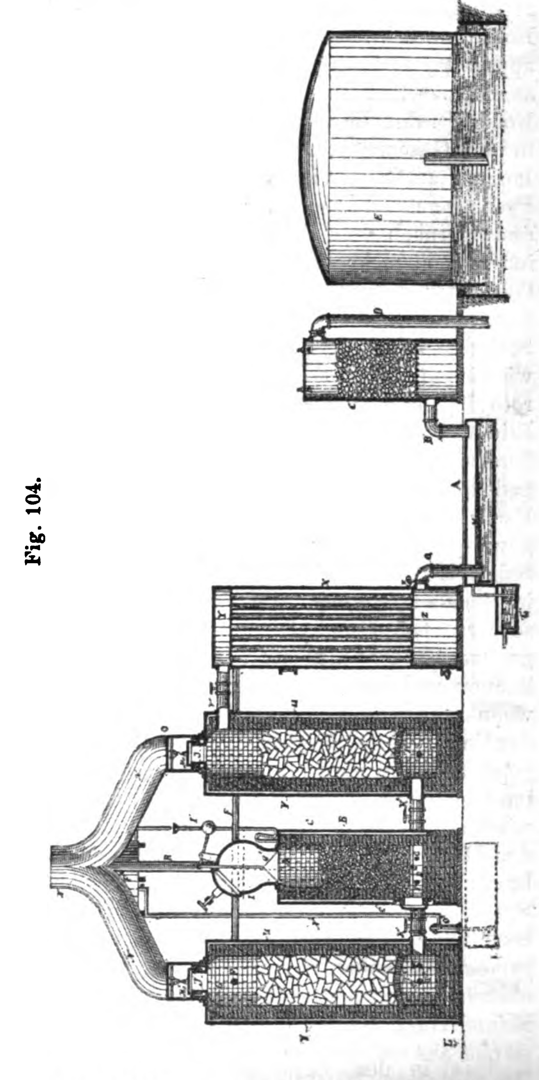


Fig. 103.

Aufnahme der condensirten Oele bezw. Theers, der sich eventuell in dem Waschapparat A^1 aufgesammelt hat. Der Apparat wird genau wie der vorhin beschriebene in Betrieb gesetzt und, sobald das Brennmaterial in dem Generator und das feuerbeständige Material in Weissglut versetzt ist, wird Dampf in den Generator A und gleichzeitig in das Reservoir P^2 Oel in bestimmter Menge gelassen, welches durch das doppeltgebogene Rohr I^1 in den Generator A gelangt. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe werden hier unmittelbar in einen dicken Dampf verflüchtigt, vermischen sich zugleich mit dem stark erhitzten Wasserstoff auf das innigste, ehe derselbe Zeit hat sich abzukühlen; derselbe durchdringt jedes Theilchen des verflüchtigten Kohlenwasserstoffes, was bei der intensiven Hitze zur Folge hat, dass jedes Theilchen oder Kügelchen zertheilt, getrennt und zugleich so gleichmässig mit einer gewissen Menge Wasserstoff umgeben wird, dass die Kohlenpartikelchen nicht mehr in Berührung mit einander kommen können und vollständig uncondensirbar sind, was durch zahlreiche Versuche und langjährige Erfahrung erwiesen ist. Dieses Gasgemisch gelangt durch das Rohr K in die untere Kammer des Schachtes L, durchdringt das stark erhitzte feuerbeständige Material, woselbst jedes

Fig. 104.



Gastheilchen in Berührung mit demselben kommt und durch und durch fixirt wird. Die Gase werden in ihrem stark erhitzten Zustande durch das Rohr *W* fortgeführt und gelangen in die obere Kammer *J* des Kessels *X*, strömen durch die Rohre und geben einen Theil ihrer Wärme behufs Erzeugung von Dampf und Ueberhitzen desselben ab. Sie verlassen die Rohre beträchtlich abgekühlt und gelangen durch Rohr *Q* in den Waschapparat A^1, woselbst sie unter Wasser und unterhalb eines Bleches H^1 ausströmen und Russ, Schmutz und andere Unreinigkeiten zurücklassen. Rohr B^1 führt die so gereinigten Gase in den Scrubber C^1 durch Rohr D^1 in den Gasometer E^1 oder nach irgend einem anderen Behälter. So lange man Gas, wie vorhin beschrieben, erzeugt, kann man mittelst Probebrenner bequem die Qualität oder Lichtstärke desselben prüfen, und hiernach den Gehalt an Kohlenstoff oder Wasserstoff reguliren, indem man mehr oder weniger Dampf und Kohlenwasserstofföl in den Generator *A* einführt. Nachdem eine grosse Menge Gas erzeugt und angesammelt ist, wird die Temperatur sowol im Generator *A* als im Schacht *L* derartig gesunken sein, dass der Dampf nicht mehr zersetzt wird, obgleich der Inhalt des Generators und Schachtes noch dunkel rothglühend ist; die Nichtzersetzung des Dampfes zeigt sich durch Bildung von Kohlensäure am Probirhahn, nachdem vorher die russende Flamme am Probebrenner schon das Fehlen des Wasserstoffes angedeutet hat. Ein derartiges Gas ist bekannt unter dem Namen Petroleumgas; es verdichtet sich schnell, wenn es nicht mit einer gewissen Menge Wasserstoffgas, wie oben beschrieben, vermengt ist. Soll das Brennmaterial im Generator *A* und feuerbeständige Material im Schacht *L* wieder auf den nöthigen Wärmegrad gebracht werden, so wird Dampf und Oelzufluss abgesperrt, sowie die Ventile *I* und O^1 geöffnet, so dass die Gase in dem Generator *A* und Schacht *L* verbrennen können und somit einer Explosion vorgebeugt wird. Hierauf wird, wenn nothwendig, Brennmaterial in den Generator *A* eingeführt und das Ventil O^1 geschlossen, Luft unter den Rost *E* und in die Kammer *T* gepresst und wie vorhin beschrieben, verfahren. Nachdem das Material im Generator *A* und Schacht *L* weissglühend geworden ist, beginnt wieder die Erzeugung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff, was in der Regel nach Verlauf einiger Minuten erfolgen kann. Wird ein beständiger Gasstrom verlangt, so wendet man zwei oder mehrere Systeme von Generatoren an, je nach Erforderniss. Die erzeugten Gase können einen gemeinschaftlichen Kessel passiren und mit einem gemeinschaftlichen Erhitzer *n* versehen sein. Anstatt Oele in dem oben beschriebenen Process zu verwenden, kann man auch bituminöse Kohle, Harz, Baumwollsamen, Theer, Asphalt, Fette jeder Art, Rückstände aus Oelraffinerien u. s. w. benutzen. Fig. 103 und 104 stellt den mit einem Dampfüberhitzer ausgerüsteten Apparat dar, welcher der Hauptsache nach wie in Fig. 101 und 102 eingerichtet ist. Wenn das stark erhitzte Material in dem Ueberhitzer feuerbeständig ist, und sich nicht oxydirt, wird der Dampf ebenfalls frei von Oxyd bleiben und für

industrielle Zwecke Anwendung finden können. Die Apparate können erfolgreich ohne Kessel *X* und Ueberhitzer *N* verwendet werden, indem der Dampf in einem besonderen Kessel erzeugt und die Luft in einem besonderen Apparat erhitzt wird. Der Erhitzer *N* kann auch statt zum Erwärmen des Windes, wie beschrieben, als Kessel zur Erzeugung von Dampf benutzt, und entweder über oder neben dem Schacht *L* oder dem Ueberhitzer L^1 aufgestellt werden, und die heissen Verbrennungsprodukte können demselben in beliebiger Weise zugeführt werden. Für gewisse Fälle kann man auch den Schacht *L* entbehren und den Dampf direkt aus dem Ueberhitzer L^1 in den Generator *A* leiten, von welchem die Gase direkt benutzt werden. Soll ein möglichst viel Kohlenwasserstoff haltiges Gas erzeugt werden, so kann der Dampf fortgelassen, das Gas aus Kohlenwasserstoffen allein erzeugt und der Generator mit dem Schacht *L* benutzt werden. Die Construktion der Apparate kann verschiedenartig sein. Es kann entweder Heiz- oder Leuchtgas benutzt werden, je nachdem das eine oder das andere erzeugt wird, um den Schacht *L* und den Ueberhitzer nach Wunsch zu erhitzen; auch kann man irgend eine der anderen bekannten Methoden zum Abkühlen und Reinigen der Gase benutzen. —

Myron Hopkins Strong[1]) (in Brooklyn) liess sich die Erzeugung von Wassergas und die Carburirung desselben[2]) patentiren (D. R. P. Nr. 3178). Eine vertikale Retorte oder Kammer, die an ihrem unteren Ende mit einer Feueranlage versehen ist, wird stark erhitzt, während die Verbrennungsprodukte durch einen entsprechenden Kanal Abzug finden. Wenn die Kammer genügend erhitzt ist, wird das Abzugsrohr fest geschlossen und in das obere Ende der Retorte Kohlenstoff, entweder in der Gestalt fein gemahlener Kohle oder flüssigen Kohlenwasserstoffs, eingeführt. Indem das Material durch die geheizte Retorte niederfällt, wird es verflüchtigt und mengt sich mit dem Dampf, der im hoch erhitzten Zustand in die Retorte eingelassen wird. Das Gas geht nach unten durch eine Schicht weissglühenden kohlenstoffhaltigen Materials, dessen Hitze zur Vereinigung und Fixirung der Gase dient. Die Gase gehen von irgend einer Oeffnung aus nach dem Gasometer, oder man lässt sie wieder in einer anderen geheizten Kammer aufsteigen, in der Oel- oder ähnliches Gas durch ein in die Kammer nachgeschüttetes kohlenstoffhaltiges Material erzeugt wird, um so das Gas voller und für Beleuchtungszwecke geeignet zu machen. Es ist vorzuziehen, eine vertikale, zwischen der Gas erzeugenden Retorte und dem Abzugskanal mit lockeren Ziegelsteinen oder ähnlichem Material gefüllte Kammer anzuwenden, so dass, wenn die Gasproduktion periodisch aufhört und die Retorten von frischem wieder angefeuert werden, die

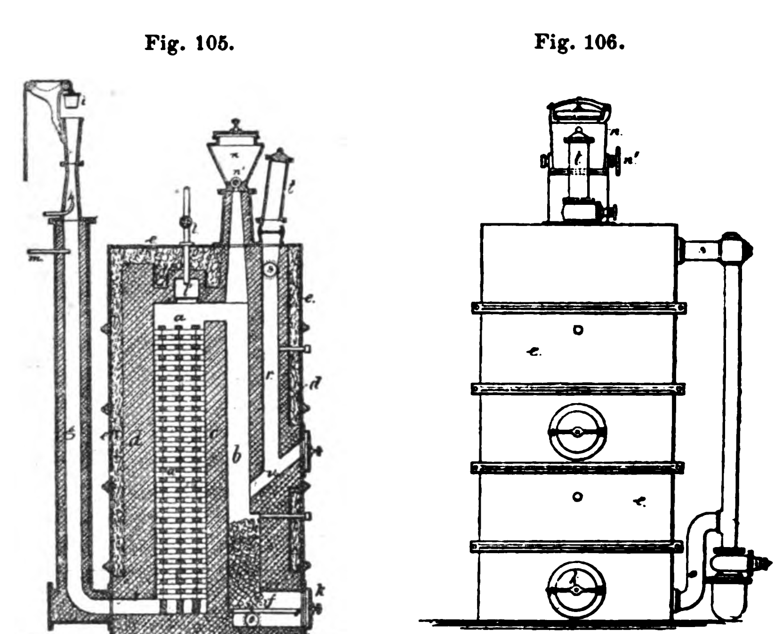
1) Myron Hopkins Strong, Patentschrift vom 18. December 1877 (von dem Patentinhaber eingesendet den 9. Januar 1880).

2) Vergl. ferner die Mittheilungen von J. v. Quaglio, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 385; Hübner's Zeitschrift für Paraffin- und Mineralöl-Industrie 1879 Nr. 15 p. 73; Industrie-Blätter 1879 Nr. 47 p. 417.



Produkte der Verbrennung durch die Retorte dringen und die Ziegel bis zu hoher Temperatur erwärmen; sobald das Heizen aufhört und die Gaserzeugung in Thätigkeit tritt, wird der Dampf im hohen Grade überhitzt, indem er durch die Retorte geht, welche die erhitzten Ziegel enthält. Figur 105 giebt einen vertikalen Schnitt der ganzen Retorte und Figur 106 einen Aufriss des Gehäuses und seiner Röhren. Die zusammengesetzte Retorte besteht aus zwei durch die Zwischenwand *c* getrennten Kammern *a* und *b*. Der Aussenwand oder den Mauern *d* dieser

Fig. 105. Fig. 106.



Retorte kann man eine cylindrische oder besser viereckige Form geben, wobei man das Ganze in einem Gehäuse von Metall *e* mit einer nicht leitenden Material-Ausfüllung einschliesst. Die Mauern der Kammern bestehen aus feuerfesten Ziegelsteinen und die erste Kammer *a* ist mit lose an einander gefügten Chamottesteinen gefüllt; am Boden der zweiten Kammer *b* befindet sich der Feuerherd *f*. In den Abzug *g*, der mit dem unteren Theil der Kammer *a* verbunden ist, mündet der Saugstrahl *h*, der einen Zug durch die Retorte verursacht, sobald das Ventil *i* offen ist. Das Brennmaterial auf dem Feuerherd *f* wird verzehrt, sobald der Aussaugstrahl *h* in Thätigkeit ist und Luft durch die Klappen *k* freien Zutritt hat; jedenfalls ist es von Nutzen, eine zweite Luftzuführung in dem oberen Theil der Kammer anzubringen, wo die Kammern *a* und *b* sich vereinigen. Verf. hat eine Röhre *l*, die abwärts bis zu einem mit Löchern versehenen Ziegelstein l^1 geleitet wird, als Mittel angenommen,

diesen zweiten Luftzutritt zu bewerkstelligen. Auch muss ein Ventil oder Hahn angebracht werden, um die durch die Röhre *l* eintretende Quantität von Luft zu reguliren. Der Zweck des Luftzutritts an diesem Punkt ist, irgend welches anwesende Kohlenoxyd zu verzehren und so das Maximum von Heizkraft für das Brennmaterial zu erlangen. Das Resultat dieser Construktion der Retorte und der so weit beschriebenen Operation ist, dass die Kammer in Zeitabschnitten nach Belieben in den höchsten Hitzegrad versetzt werden kann. Um die Herstellung verbrennbaren Gases zu bewirken, schliesst man das Ventil *i*, hält den Aussauger *h* an und lässt Dampf durch die Röhre *m* in der nöthigen Menge eintreten. Derselbe tritt durch die Röhre *g* nach unten, steigt durch die Kammer *a* auf und wird sehr heiss. Das kohlenstoffhaltige Material wird ungefähr da eingeführt, wo sich die Kammern *a* und *b* vereinigen; dasselbe kann aus flüssigem Kohlenwasserstoff, aus einer Röhre kommend, oder besser noch aus fein gemahlener Kohle bestehen. Diese wird durch den Trichter *n* in kleinen geregelten Quantitäten durch eine Transporteurschraube n^1 oder auf andere Weise eingeführt, doch so, dass die Kohle fein vertheilt durch den hocherhitzten Dampf hindurch fällt und so eine innige Mischung mit dem Dampf eingeht, wodurch dann Zersetzung stattfindet. Der Koks oder Abfälle fallen innerhalb der Kammer *b* auf die weissglühende Feuerung des Feuerherdes *f*. Die entstehenden Gase durchdringen das weissglühende Feuerungsmaterial, bereichern sich an Kohlenstoffgehalt und werden durch die Röhre *o* zum Gasometer geführt, oder, wenn man das Gas zur Erzeugung von Leuchtgas verwenden will, leitet man dasselbe durch bituminöse Kohle, welches Material in die dritte Kammer *r* der zusammengesetzten Retorte hineingeschüttet ist, und von da durch das Rohr *s* weiter zum Gasometer. Für die Zuführung von Kohlen in die Kammer *r* dient ein Trichter *t*. Ferner ist ein Heiz- oder zweites Loch *u*, zum Durchstossen des Brennmaterials von der Kammer *r* in die Kammer *b* hinunter, angebracht. Die entsprechenden Oeffnungen sind mit besonderen Klappen oder Deckeln versehen, und es müssen Schaulöcher angebracht werden, um das Innere der Retorte einsehen zu können. —

Hoyer und Stadelmann[1]) (in Dresden) nahmen ein Patent (D. R. P. Nr. 4723) auf ein Carburirverfahren des Gases. Drei übereinanderstehende cylinderförmige Kammern sind zur Hälfte mit Benzin gefüllt. Dieses kommt aus einem darüber befindlichen Reservoir in die oberste Kammer, gelangt durch eine Ueberlaufröhre in die mittlere und ebenso in die unterste. Hier ruht ein Schwimmer auf dem Benzin, dessen Stange, innerhalb eines Cylinders durch die drei Kammern geführt, durch Hebelübertragung auf ein Ventil wirkt, welches den Zufluss aus dem Benzinbehälter absperren kann. Die ringförmigen Kammern enthalten je eine Scheidewand, auf deren einer Seite die Gaseinströmungs-

1) Hoyer und Stadelmann, Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 246; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1785.

öffnung, auf deren anderer die Ausströmungsöffnung sich befindet. Das Gas ist dadurch gezwungen, die ganze Oberfläche des Benzins zu bestreichen. Am Gaseinströmungsrohr ist ein Flansch angebracht, der durch eine kleine Flamme erwärmt wird, so dass die Wärme des in die unterste Kammer eintretenden Gases die durch Verdunstung der Kohlenwasserstoffe gebundene Wärme ersetzen kann. — James Livesey (in London) und James Kidd[1]) (in Wandsworth bei London) nahmen ein Patent (D. R. P. Nr. 2075) auf einen Apparat zur Herstellung von Wassergas und Carburirung desselben. Ein Ofen ist ringförmig von einem Dampfkessel umgeben, von welchem Dampf durch eine Röhre in den untersten Theil einer Schlange geleitet wird, welche in dem Feuerraum liegt. Das obere Ende des Schlangenrohrs ist mit einem Kanal verbunden, der in die untere der im Ofen liegenden Retorten mündet. Diese wird mit Koks oder dergleichen angefüllt. Der im Schlangenrohre überhitzte Dampf gelangt in die Retorte, wo er in Verbindung mit dem erhitzten Koks ein brennbares Gas bildet, das in den zur Verstärkung der Leuchtkraft dienenden Theil des Apparates geleitet wird. Derselbe besteht aus einem Behälter von cylindrischer Form, der mit Naphtalin angefüllt ist. Dieses wird geschmolzen und verdampft und carburirt die einströmenden Gase. Um das Naphtalin zu erhitzen, wird in den Behälter der obere Theil einer geschlossenen und Wasser enthaltenden Metallröhre eingeführt, deren unterer Theil in ein Rohr mündet, welches durch einen Brenner erwärmt wird. Das System kann auch an einzelnen Brennern angewendet werden. Eine über dem Brenner befindliche Metallplatte und Stange leitet dann die Wärme nach einem kleinen Naphtalinbehälter, in welchen das Gasleitungsrohr mündet. Das Gas wird durch das geschmolzene Naphtalin carburirt und durch eine andere Röhre dem Brenner zugeführt. — Fred. John Evans (in Brentford) und Will. Thom. Sugg[2]) (in London) nahmen auf die Herstellung von Kohlengas ein Patent (E. P. Nr. 3445). Das Wesentliche des Patentinhaltes ist, die Schwefelverbindungen aus dem Gas zu entfernen, namentlich den Schwefelkohlenstoff, da die Entfernung des Schwefelwasserstoffs keine Schwierigkeiten macht. Es wird dazu die Ammoniakflüssigkeit der Leuchtgasfabrikation benutzt. Die von den Retorten nach der Hydraulik führenden Röhren sind von Mantelröhren umgeben *(jacketed)*, um die Gase auf ihrer hohen Temperatur zu erhalten. Diese Ummantelung kann auch noch über die Hydraulik hinausgehen. In die Hydraulik wird Ammoniak injicirt, um alle Kohlensäure und die Schwefelverbindungen zu neutralisiren. Das Ammoniakgas wird durch Destillation der Ammoniakflüssigkeit erhalten; es wird erst über Eisenoxyd und Kalk geleitet, um an jenes Schwefelwasserstoff, an diesen Kohlensäure

---

1) James Livesey und James Kitt, Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 90; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 715; Chem. Centralbl. 1879 p. 624.

2) Fred. John Evans und Will. Thom. Sugg, Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 90; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 715.

abzugeben. Die Zulassung des gereinigten Ammoniaks richtet sich nach der Menge des erzeugten Gases. Die Patentschrift ist durch Illustrationen erläutert. — John Alfred Stephan[1]) (in Worcester) nahm auf die Darstellung von Leuchtgas ein Patent (D. R. P. Nr. 3856). Die nämliche Feuerung heizt einen sattelförmigen Dampfkessel und eine in dem von dem Sattel begrenzten Raum befindliche Retorte. Der Dampf strömt durch ein gebogenes Rohr in letztere, wo er zunächst eine Reihe durchlöcherter Metallscheiben trifft. Nachdem der Wasserdampf hier zersetzt ist, gelangen die Gase in eine Schicht von petroleumdurchtränktem Kalkstein oder ähnlichen Körpern, welche jene carburiren. Neu ist nur die compendiöse Anordnung des Apparats und die eigenthümlich geformten Metallscheiben. —

Gara und l'Official[2]) nahmen ein Brevet (B. F.) auf die Darstellung von Gas, indem sie (nach dem seit einem Menschenalter bekannten Verfahren) bei hoher Temperatur Wasserdämpfe und Dämpfe von Petroleum, Schieferöl etc. in Retorten zusammentreten lassen, wobei sich Kohlenoxyd, Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffe bilden. — P. P. Timofeeff[3]) (in St. Petersburg) liess sich Verfahren und Apparate zur Gewinnung von Leuchtgas (E. P. Nr. 2350) patentiren. Die Apparate sollen Kerzen oder Lampen ersetzen. Aus Zink und Schwefelsäure entwickeltes Wasserstoffgas wird beim Passiren einer auf der Säure liegenden Schicht Petroleumäther, dessen Verdampfung durch die Reaktionswärme befördert wird, carburirt. Die Apparate lassen sich sehr zahlreich variiren. Der Patentträger bringt in seiner Patentschrift Zeichnungen von 24 verschiedenen Apparaten, von denen einige den bekannten Kipp'schen Gasentwickelungsapparaten ähnlich sind. — Bernhard Liebich[4]) (in Görlitz) liess sich einen Apparat zur Verbesserung und Ersparniss von Leuchtgas patentiren (D. R. P. Nr. 5720). Bei den bisher angewendeten Carburirapparaten wurde dem Gase die ganze zur Füllung nöthige Flüssigkeit dargereicht. Die natürliche Folge davon war, dass das Gas zunächst die leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe der Flüssigkeit aufnahm und während dieser Aufnahme eine bedeutend erhöhte Leuchtkraft ergab, die aber mit der Zunahme des Volumen-Gewichts der Flüssigkeit stetig abnahm. Der Apparat nun, der dem Gase einen Kohlenwasserstoff von constantem Volumen-Gewicht liefern soll, besteht aus einem oberen und unteren Behälter. Jener wird mit Naphta gefüllt. Nachdem die Einflussöffnung luftdicht verschlossen worden, wird der Hahn einer in den unteren Behälter führenden Röhre geöffnet, durch welche nun so lange

1) John Alfred Stephan, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 307; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 90.

2) Gara und l'Official, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 10 p. 480.

3) P. P. Timofeeff, Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 90; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 307; Chem. Zeit. 1879 Nr. 28 p. 383.

4) Bernhard Liebich, Chem. Industrie 1879 Nr. 4 p. 323; Chem. Zeit. 1879 Nr. 32 p. 447.

Naphta fliesst, bis die untere Oeffnung derselben von Flüssigkeit versperrt ist. Das Gas tritt durch den oberen Behälter ein und wird carburirt. — H. Pellet[1]) schildert einen (zumal für Zuckerfabriken anwendbaren) Apparat zur Darstellung von Luftgas (System F. Verdier). — Lugo[2]) (in Flushing) nahm auf Verbesserungen in der Reinigung und Vermehrung der Leuchtkraft von Leuchtgas ein Patent (E. P. Nr. 4585). Um das Leuchtgas von Schwefel, Ammoniak und anderen Unreinigkeiten zu reinigen, lässt man es durch Knochenkohle gehen, die in Filtern oder sonstigen Gefässen enthalten ist, wodurch die Verunreinigungen absorbirt und das Gas geruchlos gemacht wird. Nach einiger Zeit verliert die Kohle ihr Absorptionsvermögen; in diesem Falle wird sie mit Dampf oder Wasser gewaschen und in derselben Weise, wie in Zuckerraffinerien, wieder belebt. Die Waschwässer enthalten die im Gase vorhanden gewesenen Ammoniaksalze, welche durch Verdampfen leicht gewonnen werden können. Um auch in derselben Operation die Leuchtkraft des Gases zu vermehren, wird die Kohle mit schweren Kohlenwasserstoffen imprägnirt. (Welche Vorzüge dieses Verfahren vor dem gewöhnlichen bewährten Reinigungsverfahren haben soll, ist nicht ersichtlich. d. Red.) —

W. V. Wilson[3]) (in London) liess sich die Darstellung von Cyanverbindungen aus Rückständen der Gasbereitung patentiren (E.P. Nr. 314). Die Ferrocyanverbindungen aus den Rückständen der Leuchtgasreinigung werden, wie gewöhnlich, mit Kalk ausgezogen und das Ferrocyancalcium mit Eisensalz gefällt. Das Neue des Patentes besteht darin, dass der getrocknete Niederschlag mit Petroleum oder Benzol behandelt wird, um theerige Unreinigkeiten zu entfernen. — Hartley Kenyon[4]) (in Warrington) ersetzt zum Zweck der Gasreinigung (E. P. Nr. 2662) die Laming'sche Masse durch Sägemehl, das mit 75procentiger Chlorzinklösung durchdrängt ist. Die chemischen Erörterungen, nach welchen Chlorammonium und Zinkammonchlorid gewonnen werden sollen, übergehen wir. Statt Chlorzink soll auch Chlormagnesium angewendet werden. (Der Patentinhaber hat nur den Umstand übersehen, dass die Laming'sche Masse in erster Linie zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Rohgase dient. d. Red.) — C. W. Heaton[5]) reinigt Gas (E. P. Nr. 2231) von Schwefelverbindungen und Ammoniak, indem er dasselbe mit Gaswasserstaub wäscht. Der Gaswasserbehälter steht durch mehrere Röhren mit dem Condensirraum, welchen das zu reinigende Gas passirt, in Verbindung. Kurz vor den Mündungen dieser Röhren ragen die Enden anderer Röhren

---

1) H. Pellet, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 23 p. 334.

2) Lugo, Chem. Zeit. 1879 Nr. 51 p. 768.

3) W. V. Wilson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 308.

4) Hartley Kenyon, Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 246; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1367; Chem. Zeit. 1879 Nr. 30 p. 414.

5) C. W. Heaton, Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 204.

in dieselben hinein. Durch letztere wird nach Art des Injektors unter hohem Druck befindliches Gas gepresst, infolge dessen das Wasser im Innern des Condensators zerstäubt wird. — C. Liebermann[1]) macht auf die Möglichkeit der Entfernung des Schwefelkohlenstoffs aus dem Gase durch Paraffin aufmerksam. — Asa W. Wilkinson[2]) (in New-York) nahm auf die Regeneration gebrauchten Kalks aus den Gasanstalten ein Patent (E. P. Nr. 2916). Da die pulverförmige Beschaffenheit des Gaskalks das Brennen desselben schwierig macht, so wird derselbe nach diesem Verfahren, so wie er von den Reinigungsbehältern kommt, mittelst einer Ziegelmaschine in Ziegel gepresst, welche sich leicht in einem Ofen brennen lassen. Nach etwa 30 Stunden ist die ganze Menge Feuchtigkeit, Kohlensäure, Ammon und Schwefelverbindungen ausgetrieben, was man an der Schwindungsgrösse der Kalkziegel wahrnehmen kann. —

Jul. v. Quaglio[3]) liess sich sein Verfahren der Reinigung des Gases von Schwefelkohlenstoff (im vorigen Jahresberichte[4]) bereits kurz erwähnt) patentiren (D. R. P. Nr. 3785; die Patentschrift ausgegeben den 16. Januar 1879). Der wesentliche Inhalt der Patentschrift ist folgender: Das Verfahren beruht auf den sogenannten katalytischen oder Contakterscheinungen[5]), welche gewisse Körper zeigen, durch welche ohne Aenderung an diesen Körpern selbst chemische Reaktionen zwischen verschiedenen Gasen hervorgerufen werden. Zu diesen Körpern gehören vor allem das Platin und die ganze Gruppe der Platinmetalle; ferner Nickel, Eisen und auch indifferente Stoffe, welche mit diesen Metallen mechanisch verbunden sind, z. B. Asbest, Kalk, Quarz und ähnliche. Werden solche, katalytische Eigenschaften zeigende Körper in irgend einem Gefässe erhitzt, und Leuchtgas, welches stets noch erhebliche Mengen Schwefelverbindungen, namentlich Schwefelkohlenstoff, enthält, darüber geleitet, so wirkt der freie Wasserstoff des Gases auf die Schwefelverbindungen zersetzend, aus diesen Schwefelwasserstoff bildend, welcher in den gewöhnlichen Reinigern leicht entfernt werden kann. Bei einigen der katalytischen Körper, besonders bei den fein zertheilten metallischen Platinpräparaten, wie Platinschwamm und Platinmohr, ist die Erhitzung nicht unbedingt erforderlich, erleichtert jedoch ebenfalls die Reaktion. Die Erhitzung kann durch direktes Feuer, durch erhitzte Luft, Dampf oder Wasser, oder endlich auch durch den galvanischen Strom ausgeführt werden. Der Apparat, in welchem die Zersetzung vor sich geht, kann an jedem beliebigen Punkte der Fabrikgasleitung eingeschaltet werden. Geschieht dies vor den Reinigern, so nehmen diese den in der Retorte erzeugten Schwefelwasserstoff gleich-

1) C. Liebermann, Dingl. Journ. 233 p. 350.
2) Asa W. Wilkinson, Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 247; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1222.
3) Der Redaktion vom Patentinhaber übergeben den 26. Juni 1879.
4) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 1211.
5) Vergl. Cl. Winkler's Arbeiten über einen analogen Gegenstand, d. Jahresbericht p. 284.

zeitig mit dem im Apparat gebildeten weg. Schaltet man den Apparat nach den Reinigern ein, so bedarf es natürlich noch eines oder mehrerer Nachreiniger, um den neugebildeten Schwefelwasserstoff zu beseitigen; es kann dies auch durch gleichzeitiges Einleiten von Ammoniak in den Apparat oder hinter demselben geschehen. Es ist jedenfalls angezeigt, mehrere oder wenigstens zwei solcher Apparate zu besitzen, um bei vorkommenden Reparaturen oder Reinigung des einen sogleich einen anderen in Thätigkeit setzen zu können. Wird die katalytische Masse weniger wirksam, so genügt meist ein Ausglühen mit Luftzutritt, die Wirksamkeit wieder herzustellen. Theerabsatz kann vorher durch Benzin, andere Verunreinigungen durch Säuren entfernt werden. Die Wichtigkeit dieses Verfahrens, durch welches man das Leuchtgas bei genügender Grösse der Apparate ganz schwefelfrei herstellen kann, geht daraus hervor, dass jetzt meist noch über 30 Grm. Schwefel in 100 Cubikm. Gas enthalten sind, welche sich bei der Verbrennung in Schwefelsäure und schweflige Säure verwandeln, Stoffe und Farben zerstören, die Luft austrocknen und die Athmungsorgane angreifen. Ausserdem wird durch das Verfahren die Leuchtkraft des Gases erhöht. Die Ansprüche, die der Patentinhaber erhebt, beziehen sich α) auf die Reinigung des Leuchtgases von Schwefelkohlenstoff und anderen Schwefelverbindungen durch Leitung desselben über katalytische Körper jeder Art, mögen diese in kaltem oder in erhitztem Zustande sein, und mag diese Erhitzung hervorgerufen sein durch direktes Feuer oder eine andere der oben erwähnten Arten; β) auf die Anwendung dieses Verfahrens zur Leuchtgasfabrikation in der vorstehend beschriebenen Weise. —

H. Briem[1]) empfiehlt wiederholt das Fuselöl der Melassebrennereien als gutes Material zur Gaserzeugung[2]). (Es däucht uns, als wenn das Fuselöl zu etwas Besserem bestimmt wäre, als zur Gaserzeugung. Ist vorläufig keine rationellere Verwendung vorhanden, nun so soll man das Fuselöl „auf die Halde“ legen und den Eintritt besserer Zeiten abwarten. d. Red.) — Jungfleisch[3]) construirte einen Apparat zur Darstellung von Acetylen durch unvollkommene Verbrennung von Leuchtgas. — Einen selbstthätigen Gasregulator liess sich G. J. Meurlin[4]) (in Stockholm) patentiren (D. R. P. Nr. 4703). Zwischen Gasrohr und Brenner ist in einem Cylinder eine Scheibe mit centraler Oeffnung angebracht. Unter dieser Scheibe befindet sich ein Hohlkegel, der je nach dem Gasdrucke nach oben geführt wird und die Oeffnung mehr oder weniger verschliesst. Aber selbst wenn diese durch allzu heftigen Druck ganz verschlossen wird, strömt durch ein in der Spitze des Konus befindliches Loch ge-

1) H. Briem, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 3 p. 265.

2) Vergl. Jahresbericht 1878 p. 808 und 1081.

3) Jungfleisch, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 12 p. 482.

4) G. J. Meurlin, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1138; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 204.

nügend Gas, um das Verlöschen der Flamme zu verhüten. — J. W. Eichler und H. Hartig[1]) (in Stuttgart) liessen sich einen Gasdruckregulator (D. R. P. Nr. 5492) patentiren. Das Gas strömt in einen Gummiballon, dessen untere Hälfte von feinen Löchern durchbohrt ist und der sich in einem Glascylinder befindet. Bei zu starkem Druck legt sich der Ballon an die Cylinderwände und verringert dadurch den Gasstrom. — *Dingler's polyt. Journal*[2]) bringt eine Uebersicht über die Neuerungen an Gasregulatoren (von H. Hirzel, H. C. Bulling, F. J. Dresch, H. Pintsch, F. Pipersberg und C. Ulbrich; sämmtlich D. R. P.). — *Dingler's polyt. Journal*[3]) bringt ferner eine Beschreibung der in neuerer Zeit aufgekommenen Gasbrenner von O. Annell, W. Sugg und Bulton. —

Wie im Jahresberichte pro 1877[4]) gesagt wurde, wird von den vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall - Stassfurt eine Füllmasse für Gasuhren (und Gasbehälter), Patent Brünjes und Jacobsohn, in den Handel gebracht, die hauptsächlich aus einer neutralen Lösung von Chlormagnesium besteht. Im *Journal für Gasbeleuchtung*[5]) werden jetzt die Resultate einiger mit dieser Masse angestellten Versuche mitgetheilt. So wurde die Gasuhr der polytechnischen Schule in Hannover am 8. Dec. 1877 mit 142 Liter Chlormagnesiumlauge von 1,201 specifischem Gewicht gefüllt, am 15. Juli entleert und die Lauge untersucht. Das spec. Gewicht der letztern betrug 1,174; von fremden Metallen (Eisen oder Zinn) war keine Spur nachzuweisen; dagegen waren in 100 Cubikcentim. 0,0214 Grm. Ammoniak (NH_3) enthalten, welches dem Gase beim Passiren der Gasuhr entzogen worden war. Ein Theil der Lauge wurde auf — 10° abgekühlt, gefror aber bei dieser Temperatur noch nicht. Der Gang der Gasuhr war die ganze Zeit über ein normaler gewesen, ohne dass ein Nachfüllen nöthig gewesen war. Die Chlormagnesiumlauge hat also dem Wasser gegenüber zum Füllen der Gasuhren folgende Vortheile: 1) es braucht nicht nachgefüllt zu werden, 2) sie gefriert nicht und 3) sie entfernt kleine Mengen von Ammoniak und event. auch Kohlensäure aus dem Gase. Brockhoff (in Magdeburg) hat die Füllmasse seit Ende Juli 1878 im Gebrauch und berichtet unterm 31. Oktober: Anfangs d. M. wurde, bei einem Gaskonsum von ca. 100 Cubikm., eine kaum merkliche Vermehrung der Flüssigkeit festgestellt. Das spec. Gewicht blieb unverändert, ebenso der Gehalt an Schwefelverbindungen. Der Gehalt an Chlor und Magnesia war um ein ganz Geringes zurückgegangen. Ein Liter der Lösung enthielt 0,34 Grm. Ammoniak (NH_3). Die Wirkung hat also wesentlich in der Absorption von Ammoniakverbindungen und in einer geringen

---

1) J. W. Eichler und H. Hartig, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1138; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 204.
2) Dingl. Journ. 231 p. 513.
3) Dingl. Journ. 233 p. 306 und 307.
4) Jahresbericht 1877 p. 1081.
5) Journ. f. Gasbeleuchtung 1879; Chem. Zeit. 1879 Nr. 28 p. 378.

Absorption von Wasserdampf bestanden. Der Versuch durch Eintauchen während dreier Monate eines gewogenen Streifens der Composition (eine Art Britanniametall), welche hier zu den Gasmessern verwendet wird, zur halben Länge in die Lauge (bei gleichzeitigem Luftzutritt) ergab, dass dieses Material von der Lauge in merklicher Weise nicht angegriffen wird; die Flüssigkeit hatte etwas weissen Schlamm abgesetzt, welcher wol von der Einwirkung der Luft herrührt. Nach W. Göbel[1]) ist das Chlormagnesium als Füllmasse nur dann ohne Nachtheil anzuwenden, wenn das Gas völlig frei von Ammoniak ist. Durch letzteres wird ein Theil des Chlormagnesiums zersetzt und ein Doppelsalz, $MgCl_2.2H_4NCl$, neben Magnesia gebildet, welches sich als fester Körper ausscheidet und sich am Boden und in den Ecken, namentlich aber im Uhrwerke an und zwischen den Rädern ansetzt. Die obige Doppelverbindung erleidet ferner mit der Zeit unter Freiwerden von Ammoniak Zersetzung: $MgCl_2.2H_4NCl = MgCl_2 + 2H_3N + 2HCl$, wobei die abgeschiedene Salzsäure zerstörend auf das Metall wirkt. Bei dieser Gelegenheit wurden Versuche angestellt, welche ergaben, dass sich das Leuchtgas durch Chlormagnesiumlösung vollständig von Ammoniak befreien lässt. Die *Vereinigten chem. Fabriken*[2]) zu Leopoldshall bestreiten einige Punkte in Göbel's Einwendungen (namentlich, dass die sich bildende Doppelverbindung bei gewöhnlicher Temperatur sich überhaupt nicht, bei höherer in entweichenden Salmiak und Chlormagnesium spalte), die jedoch Göbel[3]) entschieden aufrecht erhält. —

K. Birnbaum[4]) untersuchte eine eigenthümliche Veränderung einer eisernen Gasleitungsröhre. Der Besitzer des Gaswerkes zu St. Johann bei Saarbrücken, übergab dem Verf. ein Stück von einem gusseisernen Gasleitungsrohr, welches durch 10jährigen Gebrauch in der Nähe des Bahnhofes in St. Johann durch und durch in eine gleichmässige, spröde, graphitartige Masse verwandelt war, die mit dem Messer sich schneiden und dabei eine glänzende Schnittfläche entstehen liess. Dieser Glanz verschwand übrigens wieder, wenn die Röhre einige Wochen an der Luft gelegen hatte; während dieser Zeit bildete sich eine dünne gelbgraue Haut über der frischen Schnittfläche. Das ganze Rohrnetz der Gasleitung im Bahnhof von St. Johann war in dieser Weise verändert und musste, nach 10jährigem Gebrauche, durch ein neues ersetzt werden. Das Rohrstück stammte von einer englischen gusseisernen Röhre von etwa 36 Millim. äusserem Durchmesser und 4 Millim. Wandstärke. Das Rohr hatte seine äussere Gestalt ziemlich unverändert erhalten. An der äusseren Oberfläche war es durch eine gelbbraune

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 379; Dingl. Journ. 231 p. 240; 232 p. 180; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 172; 6 p. 209; Chem. Zeit. 1878 Nr. 12 p. 139; Chem. Centralbl. 1879 p. 267.

2) Dingl. Journ. 232 p. 279.

3) Dingl. Journ. 232 p. 280.

4) K. Birnbaum, Dingl. Journ. 233 p. 460 (im Auszuge Chem. Centralbl. 1879 p. 723).

Masse dicht verkittet mit Brocken von ausgebrannten Koks. Im Inneren der Röhre befand sich eine kleine Menge eines lockeren, gelben, offenbar nach dem Zerbrechen des Rohres hineingeschlämmten Pulvers. Die von diesem Ansatz sorgfältig gereinigte Substanz der Röhre hatte das spec. Gewicht 3,05. Dieselbe gab an Salzsäure Eisenoxyd und Eisenoxydul ab ohne Gasentwickelung. Das Pulver dieser Röhre wurde vom Magnete angezogen. Der gelbbraunen Umgebung der Röhre liess sich durch Salzsäure nur Eisenoxyd entziehen; hier war kein Eisenoxydul nachzuweisen. Der Bahnhof von St. Johann steht auf weichem Sandstein. Die Gasleitung musste dort in Rinnen gelegt werden, die man in diesem Sandstein erzeugte. Damit die Röhren fest lagen, wurden sie mit Kohlenlösche von den Lokomotivfeuerungen umgeben. Die Rinnen hatten kein Gefälle. Sie waren freilich oben bedeckt, aber doch dem Regenwasser nicht unzugänglich. Das Meteorwasser musste in den Rinnen stagniren und konnte nicht anders als durch Verdampfung sich entfernen. So waren also die Röhren bald mit Wasser bedeckt, bald waren sie mehr oder weniger trocken. Das einfliessende Wasser musste die Kohlenlösche auslaugen und mit der dabei entstehenden Lösung kamen die Gasröhren in Berührung. Diese Flüssigkeit muss die Veränderung des Materials der Röhren bewirkt oder doch zu der Erscheinung beigetragen haben. Die Analysen der Röhrensubstanz und der braunen Masse in der nächsten Umgebung der Gasrohre konnten Aufschluss über die Vorgänge bei der Veränderung geben. In folgenden Zahlen sind die Resultate solcher Analysen mitgetheilt, bei denen H. Oberconz aus Trier mit thätig war.

	Weiche graphitartige Substanz der Röhre	Umgebung der Röhre; gelbbraune, erdige Masse
Kohlenstoff	13,34	16,92
Kieselsäure	15,34	23,30
Eisen	52,18	—
Eisenoxyd	—	46,73
Phosphorsäure	2,75	4,92
Schwefelsäure	1,35	3,22
Wasser	2,41	5,01
Sauerstoff	12,74	—
	100,11	100,10

Ueberblickt man diese Zahlen, so fällt sofort der Schwefelsäuregehalt der Substanzen ins Auge, und es liegt sehr nahe, eine Erklärung der Veränderung der Röhre zu versuchen durch Annahme einer Einwirkung von Schwefelsäure oder von gewissen Sulfaten auf das Material der Röhre. Die Saarkohlen sind in der Regel relativ reich an Schwefelkies. Beim Heizen der Lokomotiven mit denselben wird ein Theil des Schwefels als Eisenmonosulfuret oder als Magnetkies in den an Koks reichen Verbrennungsrückständen bleiben. Mit solchen Rückständen waren die Gasröhren umgeben, während sie bald unter Wasser, bald in nahezu trocknem Zustande der Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt waren. Durch Oxydation dieser Schwefelverbindungen

des Eisens in der Kohlenlösche bildete sich zunächst Eisenvitriol, vielleicht auch etwas überschüssige freie Schwefelsäure. In wässeriger Lösung wurde dieses Salz durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, basisches Ferrisulfat schied sich ab, die entstehende Lösung von neutralem Ferrisulfat aber konnte Eisen aus der Röhre aufnehmen, es konnte wieder Eisenvitriol entstehen, der sich wieder zersetzte u. s. f. Unterstützt wurde dieser chemische Process eventuell durch die Berührung des Eisens mit dem zur Dichtung der Röhren benutzten fremden Metall; ob man Blei anwendete, ist dem Verf. nicht bekannt. Aber auch ohne diese galvanische Wirkung konnte die Bildung und Zersetzung des Eisenvitriols sich so oft vollziehen, bis schliesslich aller ursprünglich als Schwefeleisen vorhandener Schwefel in Form von basischem Ferrisulfat gebunden war. Für diese Erklärung des Vorganges bei der Veränderung der Rohrleitung spricht die Thatsache, dass das beobachtete basische Ferrisulfat sich vorzugsweise ausserhalb der Röhre ablagerte, in der Substanz der veränderten Röhre selbst aber wenig davon vorhanden war. Nachdem durch diese Wirkung der Schwefelverbindungen die Textur des Eisens gelockert war, war dasselbe natürlich den oxydirenden Einflüssen der Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit sehr zugänglich. Bei mangelhaftem Zutritt der Luft bildet sich unter einer Wasserdecke aus Eisen vorzugsweise Eisenoxyduloxyd. In der That besteht jetzt das Rohr vorherrschend aus dieser Verbindung. Die 52,18 Proc. Eisen in dem veränderten Rohre würden zur Bildung von Eisenoxyduloxyd 12,37 Proc. Sauerstoff verlangen, 12,74 Proc. konnten der trocknen Masse durch Wasserstoff entzogen werden. Das Eisenoxyduloxyd befindet sich in so feiner Vertheilung, dass es bei vollem Zutritt der feuchten Atmosphäre zu einer blank geschabten Fläche der Röhre diese bald mit einer dünnen Schicht von Eisenoxyd überzieht. Mit diesem Oxyde des Eisens ist der als Graphit im Gusseisen enthaltene Kohlenstoff unverändert, sowie das Oxydationsprodukt des mit Eisen verbunden gewesenen Siliciums, amorphe Kieselsäure, gemischt. Die gefundene Phosphorsäure kann zum Theil aus einem Phosphorgehalt des Gusseisens stammen; die Erscheinung aber, dass sie in grösseren Mengen ausserhalb der Röhre gefunden wurde, spricht dafür, dass die Phosphorsäure durch die vorübergehend vorhandene freie Schwefelsäure aus der Kohlenlösche gelöst wurde und so mit in den Kreislauf des Processes eintrat. —

Louis Morff[1]) (in Berlin) erhielt ein Patent (D. R. P. Nr. 4473) auf ein Verfahren zum gleichzeitigen Entzünden oder Löschen von Gaslaternen durch selbstentzündliches Phosphorwasserstoff- oder Wasserstoffgas. In der Gasfabrik wird in einem kleinen Gasometer Phosphorwasserstoff oder Wasserstoff aufbewahrt und mittelst schmiedeeiserner Röhren jeder Laterne zugeführt. Das Gas gelangt in eine mit

1) Louis Morff, Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 172; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1138; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 253.

starkem Seidennetz umgebene kleine Gummiblase, die unten befestigt und oben mit einem beweglichen Gewicht gasdicht verbunden ist. Auf diesem Gewicht sitzt ein Ventil aus sehr weichem Gummi. Schon bei geringem Drucke in der Röhre dehnt sich die Gummiblase aus und hebt das Gewicht mit dem Gummiventil; letzteres verschliesst die Ausströmungsöffnungen sowol des Wasserstoff- als auch des Leuchtgases. Sollen die Laternen entzündet werden, so verringert man den Druck des Gases in der Wasserstoffröhre; alsdann sinkt das Gewicht und das Gummiventil, so dass jetzt Leuchtgas um die Gummiblase herum ausströmen kann, zugleich kann jetzt aber auch das andere Gas entweichen und das Leuchtgas entzünden. Wird Wasserstoffgas verwendet, so muss dieses erst durch ein oben am Ventil befestigtes, dünnes Kupferröhrchen, welches Platinschwamm trägt, gehen; indem es über den letzteren streicht, entzündet es sich und zugleich das Leuchtgas. Das Entweichen des zündenden Gases dauert so lange, bis ein an dem Gewicht befestigtes Gummiventil die Oeffnung verschliesst. Sollen die Laternen gelöscht werden, so vergrössert man den Druck in der Wasserstoffröhre, das Gewicht springt in die Höhe und das Gummiventil schliesst wieder beide Oeffnungen u. s. f. Das Gasquantum, welches zur Entzündung der Laternen erforderlich ist, ist sehr gering. — W. Klinkerfues[1]) (in Göttingen) nahm ein Patent (D. R. P. Nr. 4390) auf einen Apparat zum Anzünden und Löschen von Gaslaternen ohne Rücksicht auf Anzahl und Druckhöhe. Eine eigenthümliche Vorrichtung, der Gasdruck-Unterscheider, Distinctor, bewirkt, dass eine kleine Hülfsflamme nur bei plötzlichem, nicht bei allmälig steigendem Drucke gross werden kann, weshalb die Funktionirung auch unabhängig ist von dem jeweilig vorhandenen Druck (falls nur derselbe einer Steigerung noch fähig ist). Diese Hülfsflamme entwickelt in einem kleinen, stark gebauten Gefässe Dämpfe von Flüssigkeiten mit passendem Siedepunkte, die nicht entweichen können. Durch diese Wärmewirkung wird ein cylindrischer Kolben gehoben. Letzterer dreht bei dieser Bewegung ein Revolverschloss, so dem Gase der Hauptflamme den Weg ins Freie verschaffend, wo es dann durch die Hülfsflamme gleich entzündet wird. Die Hülfsflamme sinkt darauf zu einem Minimum herab, die Flüssigkeit erkaltet und der Kolben geht unter Gegendruck herunter. Durch plötzliche Druckerhöhung erfolgt auch später das Auslöschen der Hauptflamme, da dann bei der Drehung des Revolverstücks eine blinde oder blindgemachte Durchbohrung vortritt. Der Distinctor hat folgende Einrichtung. Das Gasrohr theilt sich in einem cylindrischen Gefässe in zwei Theile, von denen der eine die Haupt-, der andere die Hülfsflamme speist. Vorher indess führt das letztere Zweigrohr nach einem kleinen, trommelartigen Raum, dessen Metallwand durch eine gefaltete, lederne Membran geschlossen wird. Das Rohr der Hauptflamme schickt

1) W. Klinkerfues, Dingl. Journ. 233 p. 309; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1139; Chem. Industrie 1879 Nr. 5 p. 172.

einen Seitenarm auf die andere Seite der Membran. Bei langsamen Druckänderungen ist der Druck auf beiden Seiten der Membran gleich. Bei plötzlicher Drucksteigerung aber hebt sich die Membran und damit ein Kegelventil, weil der Druck unterhalb der Membran grösser ist, als oberhalb. Dadurch wird der Gaszufluss nach der Hülfsflamme vermehrt, die Oeffnung des Hauptrohrs wird infolge der Dampfentwickelung geöffnet, bezw. geschlossen und die Hülfsflamme ist sogleich so lang, dass sie das aus dem offenen Hauptrohre strömende Gas zu entzünden vermag. Das Dampfgefäss, welches durch die Hebung des Kolbens die Drehung des Revolvers bewirkt, ist mit Glycerin und darauf liegenden hochsiedenden Kohlenwasserstoffen gefüllt und so eingerichtet, dass infolge eines Ansatzes am oberen Theile die Kohlenwasserstoffe über der Hülfsflamme liegen. — W. Pickard[1]) (in Sheffield) construirte einen selbstthätigen, pneumatisch oder elektrisch wirkenden Gasanzünder. —

Literatur.

1) Clemens Winkler (Bergrath, Professor a. d. K. S. Bergakademie Freiberg), Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industrie-Gase. Zweite Abtheilung: Quantitative Analyse. Zweite (Schluss-) Lieferung. Mit 41 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Freiberg 1879. J. G. Engelhardt'sche Buchhandlung. (M. Isensee.)

Die von allen Interessenten sehnlichst erwartete Schlusslieferung des früher schon besprochenen epochemachenden Werkes Winkler's (vergl. Jahresbericht 1876 p. 614; 1877 p. 458) ist nun erschienen. Sie umfasst zunächst Nachträge zum *ersten* Abschnitt (Wegnahme der Gasproben, Absorptions- und Messapparate, Apparate zur Gasverbrennungsanalyse, wobei den seit zwei Jahren erschienenen einschlägigen Arbeiten von F. Fischer, W. Hempel, H. Bunte, H. Seger, G. Lunge u. A. Rechnung getragen ist); der nun folgende *zweite* Abschnitt führt die Reagentien und Indicatoren auf, der *dritte* die Bestimmungsmethoden, bei welchen namentlich die praktischen Anwendungen das Interesse der chemischen Technologen zu fesseln geeignet sind, so beschreibt der Verf. ausführlich die Bestimmung des Ammoniaks im Leuchtgase (im rohen Gase, zur Controle der Thätigkeit des Scrubbers, im gereinigten Gase); des Stickoxydes in den Bleikammergasen; der Salzsäure in den Gasen der Sodafabriken, in Röstgasen, in Hohofengasen, im Steinkohlenrauche; des Kohlenoxydes in Verbrennungsgasen, in Gichtgasen, in der Zimmerluft, in Pulvergasen, in Leucht- und Heizgasen u. s. w. Als Anhang giebt der Verf. Reduktionstabellen und den Beschluss macht ein sorgfältig ausgearbeitetes Register. Cl. Winkler's berühmtes Buch ist nicht nur überaus werthvoll, weil es der technischen Gasanalyse die ihr in dem Fabrikationsorganismus gebührende Stelle anweist, durch deren Ausbildung es erst möglich geworden ist, pathologische Erscheinungen in dem Gange eines chemischen Processes mit grösster Schärfe zu erkennen; sondern nach der Meinung des Referenten in erster Linie mit dadurch, dass es den chemischen Technologen zum Bewusstsein bringt, wie wenig Positives auf dem Gebiete seiner Wissenschaft eigentlich bisher geleistet worden ist. In diesem Sinne ist Winkler, der die chemisch-technischen Vorgänge nicht nur wirthschaftlich, sondern auch physiologisch

1) W. Pickard, Dingl. Journ. 233 p. 307.

auszubilden sucht, gegenwärtig schon als ein Reformator der angewandten Chemie anzusehen und sein Werk als eine der gediegensten Erscheinungen auf dem Gebiete der chemischen Technologie mit Freude zu begrüssen. Neben der vorzüglichen Ausstattung des Buches, die auf Rechnung der Verlagsbuchhandlung kommt, ist als charakteristisches Merkmal aller Arbeiten Winkler's, also auch des vorliegenden Werkes, die klare und präcise Diction hervorzuheben, die gegenüber der saloppen Schreibweise mancher modernen technologischen Autoren einen äusserst wohlthuenden Eindruck hinterlässt. Es ist eben die Sprache eines allseitig gebildeten Forschers! *βd.*

2) Neue Methode der Analyse der Gase. Von Walther Hempel (o. ö. Professor am K. S. Polytechnikum zu Dresden). Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Braunschweig 1880. Fr. Vieweg & Sohn.

An die technische Gasanalyse, die von dem Verf. vor zwei Jahren veröffentlicht wurde (vergl. Jahresbericht 1878 p. 1216), schliesst sich das vorliegende ausgezeichnete Werk an, welches des Verf.'s Namen in eine Linie mit R. Bunsen und Cl. Winkler, den höchsten Instanzen in Sachen der Gasanalyse stellt. Besonderes Verdienst erwarb sich der Verf. dadurch, dass er Instrumente construirte, welche grosse Reihen von exacten Gasanalysen in einfacher Weise und schnell auszuführen gestatten. Der Herstellung der Apparate liegt die Idee von Doyère, die von Ettling construirte Gaspipette als Gefäss zur Vornahme der Absorptionen zu verwenden, zu Grunde. So weit als es sich ausführbar erwies, wurden alle Dichtstellen und Hähne, welche Veranlassung zu Gasverlusten geben könnten, vermieden und durch hydraulische Schlüsse ersetzt. Das Buch zerfällt in zwei Theile, der *erste* umfasst die Analyse durch Absorption und die durch Verbrennung, der *zweite* Theil schildert des Verf.'s gasometrische Methode; am Schlusse wird die Quecksilberwanne ohne Barometerrohr beschrieben.

Photometrie.

Zur Erhöhung der Leuchtkraft von Flammen bringt A. Panten[1]) (in Berlin) (D. R. P.) in entsprechender Entfernung von der Flamme einen hohlen ringförmigen Glaskörper mit vielen correspondirenden Erhöhungen auf der innern und äussern Fläche an, welcher mit einer durchsichtigen Flüssigkeit, wie Wasser, Glycerin etc., gefüllt ist. Die Erhöhungen auf dem Glase bilden Kugelschaalen in der Art, dass die gemeinschaftlichen Achsen je zweier einander gegenüber liegenden Kugelschaalen durch den Mittelpunkt der Flamme gehen, so dass sie das Licht zerstreuen. Der Abstand des hohlen Glaskörpers von der Flamme wird so bemessen, dass ein hinreichend starker Luftstrom zwischen beiden entsteht, um der Erhitzung des Glaskörpers und der Bildung von Dampfbläschen vorzubeugen. Das Eingiessen der Flüssigkeit erfolgt durch einen kleinen cylindrischen Ansatz auf der Oberseite des Glaskörpers. — Louis Brandau[2]) (in Berlin) liess sich die Verwendung des Wasserdampfes als Reflektor für Beleuchtungszwecke patentiren (D. R. P.). Der Wasserdampf

1) A. Panten, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 227.
2) Louis Brandau, Industrie-Blätter 1878 Nr. 35 p. 326; Deutsche Industriezeit. 1878 p. 387.

bildet bei seiner Verdichtung weisse Nebel, welche die Eigenschaft haben, das von einer intensiven Lichtquelle ausgehende Licht, ähnlich wie die Wolken das Sonnenlicht, theils zu reflektiren und theils zu absorbiren und dabei eine dem Tageslicht ähnliche milde Helligkeit zu verbreiten. Verf. beschreibt Apparate verschiedener Form zur Herstellung von Oberlicht und Seitenlicht in Räumen verschiedener Gestalt. In diese Apparate, die theilweise aus Glas bestehende Hohlräume verschiedener Form darstellen, strömt entweder direkt dargestellter oder abgehender Dampf; der in entsprechenden Oeffnungen seinen Ausgang findet und entweder direkt oder mittelst eines Hohlspiegels durch die Lichtquelle erleuchtet wird. —

β) *Brennstoffe, Heizanlagen und Zündrequisiten.*

Feste Brennstoffe.

A. Ford[1]) (in London) macht (nach einem E. P. Nr. 2002) Holz zum Verbrennen geeigneter, indem er es zunächst mit Aetzkalilauge behandelt und dann mit einer Lösung von 10 Grm. Salpeter, 1 Grm. Kaliumchlorat und 1 Grm. Zucker in 12 Grm. Wasser tränkt. — G. Gercke[2]) (in Hamburg) will (D. R. P. Nr. 2872) aus einem gepressten Gemisch von Torf und Kalkmilch plastische Gegenstände (als Ersatz für solche von Holz, Horn, Knochen etc.) herstellen. — Roeher[3]) stellt Amiantkohle durch Mengung von Holzkohle und Koks mit Asbest, Wasser, Essigsäure und essigsaurem Blei her. Er rühmt diesem Produkt nach, dass es bei sehr langsamer und vollkommen geräuschloser Verbrennung, ohne Anwendung eines besondern Apparates, zugleich eine genügend hohe Temperatur entwickle, um mit Vortheil zum Heizen von Eisenbahnwagen, Küchenöfen, Bügelöfen, Wärmpfannen, Trockenkästen etc. Anwendung finden zu können. — Fridolin Sandberger[4]) (in Würzburg) lieferte eine eingehende Schilderung der Braunkohlenformation der Rhön. —

E. Guignet[5]) legt die Ergebnisse seiner Arbeit über die Constitution der Steinkohle vor. Durch Behandlung der fetten Steinkohlen mit Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff (und bes. Chloroform) haben mehrere Chemiker geringe Mengen harziger Substanzen abscheiden können. Der Verf. hat noch bessere Resultate unter Anwendung von Phenol erhalten. Die in ein gröbliches Pulver gebrachte Steinkohle wird bei 110° völlig getrocknet und dann in ein unfühlbares

---

1) A. Ford, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1028.
2) G. Gercke, Dingl. Journ. 231 p. 553.
3) Roeher, Bullet. de la soc. chim. 1879 XXXI Nr. 1 p. 46; Dingl. Journ. 232 p. 92; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 96.
4) Fridolin Sandberger, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 21 p. 177; 22 p. 189; 23 p. 200; 24 p. 210; 26 p. 225.
5) E. Guignet, Compt. rend. LXXXVIII p. 590; Monit. scientif. 1879 Nr. 449 p. 527; Chem. Zeit. 1879 Nr. 25 p. 335; Chem. Centralbl. 1879 p. 330.

Pulver verwandelt. Hierauf erhitzt man sie mit völlig wasserfreiem Phenol auf 100°. Die Flüssigkeit färbt sich stark braun; man filtrirt warm durch ein doppeltes, wohl getrocknetes Papierfilter. Beim Abkühlen setzt sich ein Theil der braunen Masse ab, aber um sie vollständig zu trennen, braucht man nur gewöhnlichen Alkohol hinzuzufügen, worauf sich reichliche Mengen brauner Flocken absetzen und die Flüssigkeit vollkommen klar wird. Durch Waschen der braunen Masse mit Alkohol auf einem kleinen Filter wird jede Spur des Phenols beseitigt. Der in Phenol lösliche Theil repräsentirt fast 2 Proc. von dem Gewichte der Steinkohle; doch wurde diese Grenze sogar überschritten, wenn man die Pulverisirung des Materials aufs Aeusserste trieb. Die auf solche Weise extrahirte braune Substanz wird durch Salpetersäure schwer angegriffen, wobei ein gelbes Produkt entsteht. Hierdurch wurde Verf. veranlasst, die feingepulverte Steinkohle selbst mit Salpetersäure zu behandeln. Das Gemenge erhitzt sich ziemlich stark unter Entwickelung rother Dämpfe. Nach der Destillation aus dem Wasserbade und mehrmaligem Cohobiren wurde filtrirt und die überschüssige Säure durch Eindampfen beseitigt. Der Rückstand hiervon enthielt Eisenoxyd und Schwefelsäure (von den Pyriten, die in allen Steinkohlen enthalten sind), ferner Oxalsäure und Trinitroresorcin (Styphninsäure). Alle diese Substanzen lassen sich leicht abscheiden, wenn man den Rückstand mit Wasser aufnimmt und mit kohlensaurem Baryt zum Sieden erhitzt. Hierdurch scheiden sich das Eisenoxyd, die Schwefelsäure und die Oxalsäure ab, während das Bariumoxypikrat in Lösung bleibt. Durch Fällung des Baryts mittelst Schwefelsäure wurde die Styphninsäure in krystallinischem Zustande erhalten. Die mit Salpetersäure behandelte und vollkommen ausgewaschene Steinkohle enthielt nitrirte Produkte, welche mehr oder weniger analog der Nitrocellulose sind, sich in den gewöhnlichen Flüssigkeiten nicht lösen und nach dem Trocknen bei der Erhitzung unter Entwickelung rother Dämpfe oxydiren. Weiter konnte ein gewisser Theil von Huminsubstanzen durch Behandlung von Alkalien extrahirt werden, welche sich bald in Berührung mit dem Steinkohlenrückstande braun färbten. Der Verf. hält es für wahrscheinlich, dass die aus vegetabilischen Substanzen entstandene Steinkohle immer einige harzige und wachsartige Substanzen enthält, welche kaum verändert sind, schwer durch Lösungsmittel angegriffen werden, aber bei der Behandlung mit Salpetersäure Styphninsäure liefern. Die Nachweisung von Trinitroresorcin unter den Oxydationsprodukten der Steinkohle veranlasste den Verf. nach Resorcin oder verwandten Verbindungen zu suchen. Die fein gepulverte Steinkohle wurde mit Natronlauge von 40° B. gemengt, zur Trockne gebracht, bei 110° in einem gusseisernen Gefässe erhitzt und aus einer eisernen Retorte bei 400° destillirt. Man erhielt eine gelbliche durchscheinende Flüssigkeit, in welcher sich Ammoniak und Anilin, aber kein Resorcin fanden. Der Rückstand von der Destillation löste sich zum grossen Theile in Wasser auf; die Lösung war dunkelbraun und schied nach dem Sättigen mit einer Säure grosse

Mengen einer braunen Substanz ab, welche den unter den Namen Ulmin, Huminsäure etc. bekannten Substanzen gleicht. Es ist offenbar ein celluloseartiger Stoff in der Steinkohle, welcher durch das Natron bei höherer Temperatur angegriffen wird; denn wenn man dieselbe in der Kälte mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure behandelt, so färbt sich die Flüssigkeit braun und giebt auf Zusatz von Wasser und nach dem Sättigen der Säure ähnliche Produkte wie durch Einwirkung von Natronlauge. Das Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure, welches Fremy zur Unterscheidung der Steinkohlen, Anthracite und Lignite vorgeschlagen hat, greift auch die Steinkohle an; allein es giebt nitrirte Produkte, welche mit Huminkörpern gemischt sind und sich schwieriger trennen lassen, als die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure für sich. — E. Fremy [1]) theilt die Resultate seiner Arbeit mit über die Bildung der Steinkohle. Die Steinkohle ist keine organisirte Substanz. Die organischen Einschlüsse, welche sie enthält, sind ihr, ebenso wie der Schiefer etc., einverleibt zu einer Zeit, da sie noch eine teigige Masse bildete. Wenn demnach ein Stück Steinkohle an seiner Oberfläche den Abdruck einer Pflanze zeigt, so braucht die darunter befindliche Masse nicht das Zersetzungsprodukt der Pflanze zu sein. Die wichtigsten in den Zellen der Pflanzen enthaltenen Substanzen gehen unter dem Einflusse von Wärme und Druck in eine der Steinkohle ähnliche Substanz über. Ebenso verhalten sich die im Torf enthaltenen sowie die künstlich erzeugten Ulminsäuren. Die Farbstoffe, Harze und Fette der Pflanzen gehen durch Hitze und Druck in bituminöse Substanzen über. Man kann annehmen, dass die zu Steinkohle gewordenen Pflanzen zuvor schon eine torfähnliche Umwandlung erlitten haben und dadurch völlig desorganisirt worden sind, bevor sie dann durch Druck und Wärme weiter verkohlt wurden [2]). — A. v. Studnitz [3]) hat eine eingehende statistische Abhandlung veröffentlicht über die Bedeutung der Steinkohle im Weltverkehr. —

Ludwig Ramdohr [4]) (in Halle a/S.) liess sich ein Verfahren und einen Apparat zum Trocknen von Braunkohlen zur Briquettesfabrikation [5]) patentiren. Es ist Thatsache, dass

---

1) E. Fremy, Compt. rend. LXXXVIII p. 1048; Monit. scientif. 1879 Nr. 451 p. 773; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 40 p. 321; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2077; Chem. Centralbl. 1879 p. 468.

2) C. Zincken (in Leipzig) hat Fremy's Arbeit kritisch verarbeitet und mit Recht hervorgehoben, dass dieselbe nicht viel Neues enthalte. Vergl. Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 39 p. 341.

3) A. v. Studnitz, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 123, 134.

4) Ludwig Ramdohr, Patentschrift (D. R. P. Nr. 4514 und 2232, im Auszuge Zeitschrift f. die ges. Thonwaarenindustrie 1878 Nr. 12 p. 281).

5) *Berichtigung.* Zum grossen Leidwesen der Redaktion ist in Folge eines Versehens im vorigen Bande des Jahresberichtes (pro 1878 p. 640) das Referat über die Verwendung des Carraghen-Moos als Bindemittel bei der Fabrikation von Briquetten (Patent Ritter) statt unter „Brennmaterialien“ unter die Keramik gerathen, was die Redaktion des Jahresberichtes zur Berichtigung bemerkt. (Herrn D. in Ruhrort. Besten Dank!)

das Trocknen der Kohlen bis jetzt der schwierigste Theil der ganzen Briquettesfabrikation gewesen ist. Eine schnelle, gleichmässige und rationelle Trocknung der zu briquettirenden Kohlen kann nur dadurch erfolgen, dass man einen Träger der an die Kohle zur Verdunstung des Wassers abzugebenden Wärme direkt in die Kohle hinein, resp. durch dieselbe hindurch leitet. Der allen Anforderungen am vollkommensten entsprechende Träger der Wärme ist der überhitzte Wasserdampf, welcher vor der allenfalls noch in Frage kommenden erhitzten Luft folgende Vorzüge bietet: dass er durch seine Spannung die Kohle selbständig und auf das Innigste durchdringt, während erhitzte Luft oder Rauchgase nur unter Anwendung maschineller Vorrichtungen durch die Kohle hindurch getrieben werden können; dass bei ihm Erhitzung und Wärmeabgabe leichter erfolgen, als bei Anwendung von atmosphärischer Luft, von Rauchgasen u. dergl.; dass er chemisch indifferent gegen Kohle ist und dieselbe selbst bei hoher Temperatur nicht entzündet. Der von dem Patentträger construirte Apparat zum Trocknen fester Körper mittelst überhitzter Wasserdämpfe zeichnet sich vor den jetzt gebräuchlichen Trockenvorrichtungen durch Folgendes aus: 1) Einfachheit der ganzen Anordnung und Billigkeit in Anlage und Betrieb. 2) Durchaus gleichmässige Entfernung der Grubenfeuchtigkeit bis zur vollständigen Trocknung oder auf einen bestimmten, zur Briquettirung erforderlichen Wassergehalt. 3) Grösste Haltbarkeit des Trocken- und des Ueberhitzungsapparates. — Da letzterer den Dampf nur auf ca. 300° C. zu erhitzen hat, so ist seine Dauer bei ununterbrochenem Betriebe eine ausserordentlich grosse. 4) Grosse Leistungsfähigkeit auf kleinem Raume. 5) Ueberall gleichmässig starke Kohlenschicht und selbstthätige Nachfüllung der Kohle in demselben Maasse, als die trockene Kohle abgezogen wird. 6) Leichtere Pulverisirung der Kohle, wenn dieselbe, abweichend von dem bisherigen Verfahren, nach erfolgter Trocknung ausgeführt wird. Der patentirte Trockenapparat verarbeitet ebenso sicher und gleichmässig eine aus Feinem und Knörpeln gemischte Förderkohle, als eine rein stückige oder eine ganz erdige, mehlförmige Kohle, aus welcher alle Knörpel abgesiebt worden sind. Der Verbrauch an Wasserdampf und an Kohlen zur Ueberhitzung desselben ist gering. Der neue Trockenapparat hat sich bereits so vorzüglich bewährt, dass er ohne Zweifel die Briquettesfabrikation wesentlich einfacher und billiger gestalten wird. Anfertigung und Lieferung des Apparates hat der Patentträger Gebr. S a c h s e n b e r g in Rosslau a/E. übertragen. Der patentirte Trockenapparat eignet sich, mit entsprechenden Aenderungen, besonders auch zum V o r t r o c k n e n d e r S c h w e e l k o h l e n (Zusatz-Patent zum D. R. P. Nr. 2232); ferner zum Brennen von Gyps, Schwerspath u. dergl., zum Aussaigern von Schwefel, zum Trocknen und Calciniren von Salzen. —

Bei der F a b r i k a t i o n v o n K o h l e n s t e i n e n oder B r i q u e t t e s verwendet man als B i n d e m i t t e l der Kleinkohle oder des Kohlenstaubes theils organische Stoffe, welche mit der Kohle verbrennen,

theils unorganische, die nach der Verbrennung in der Asche zurückbleiben. Zu den Bindemitteln der ersten Art gehören besonders Steinkohlentheer, weiches und hartes Steinkohlenpech, natürlicher Asphalt, Stärkekleister aus Kartoffel- oder Getreidemehl, Eiweiss etc.; zu den letzteren Letten, Gyps, Alaun mit Kalk, Wasserglas etc. Gegen die Anwendung der organischen Bindemittel macht sich besonders ihr hoher Preis geltend; gegen die der bisher angewendeten unorganischen Bindemittel theils ihr Preis, theils ihre geringe Bindekraft, wegen deren sie in so grosser Menge zugesetzt werden müssen, dass dadurch der Aschengehalt des Produkts wesentlich vermehrt und so sein Heizwerth beeinträchtigt wird. Ad. Gurlt[1]) (in Bonn) hat sich nun in Deutschland die Anwendung von Magnesiacement[2]) als eines wohlfeilen, unorganischen Bindemittels von sehr grosser Plasticität und Bindekraft für die Fabrikation von Briquettes patentiren lassen (D. R. P. Nr. 6730). Die mit Magnesiacement fabricirten Briquettes sind daher wegen ihrer Festigkeit zu einem weiten Transport zu Lande und zur See besonders geeignet. Da die Menge des Zusatzes nur ungefähr 5 Proc. beträgt, wovon kaum die Hälfte unverbrannt in der Asche zurückbleibt, so ist die durch das Bindemittel bewirkte Vermehrung des Aschengehaltes nur ca. 2,5 Proc., und die Verminderung des Heizwerthes durch dasselbe, gegenüber den eminenten Vortheilen, nicht der Rede werth. Denn selbst bei gewaschenen Kohlen schwankt der Aschengehalt innerhalb viel weiterer Grenzen als 2,5 Proc. Der Magnesiacement wird sehr wohlfeil aus den Abfällen der Kalifabriken zu Stassfurt durch Schmelzen und Glühen des Chlormagnesiums dargestellt, von dem daselbst jährlich 1—2 Mill. Ctr. als Nebenprodukt gewonnen werden. Er bildet, mit Wasser angemacht, einen plastischen Teig, der in wenigen Stunden unter Wärmeentwicklung zu basischem Chlormagnesiumhydrat erhärtet. Er wird auch dargestellt durch Einrühren von gepulverter und geglühter Magnesia in eine concentrirte Chlormagnesiumlösung von 30—35° B. in solcher Menge, dass sich ein plastischer Teig bildet. Mit dem angemachten Magnesiacement wird die Kleinkohle in geeigneter Weise entweder kalt oder bei 70—80° C. möglichst innig gemengt und dann die Masse in gewöhnlichen Briquettepressen gepresst und zum Erhärten 5 — 6 Stunden lang liegen gelassen, worauf die Waare transport- und verbrauchsfähig ist. Die Kosten für das Bindemittel werden sich pro 1 Ctr. Briquettes in Rheinland und Westfalen auf etwa 6—9 Pfge. stellen, je nach der Entfernung und der Länge des Transportweges von dem Orte der Fabrikation. — C. Hilt[3]) (in

1) Ad. Gurlt, Berggeist 1879 XXIV Nr. 57 p. 225; Dingl. Journ. 234 p. 78; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 317 (siehe unter *Literatur*).

2) Jahresbericht 1866 p. 354; 1867 p. 413; 1868 p. 307; 1870 p. 357; 1873 p. 365.

3) C. Hilt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2093; Dingl. Journ. 235 p. 165; Chem. Industrie 1879 Nr. 1 p. 36; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 513.

Rohrscheid) empfiehlt als Bindemittel (D. R. P.) Papiermasse, namentlich Holzcellulose. Die Cellulose wird in einem Rührwerk unter Zusatz von 10 Thln. heissem Wasser auf 1 Thl. Trockensubstanz zu einem Brei angerührt, dem noch ein Bindemittel (als welches Leimlösung, Kalkmilch, Wasserglas, Steinkohlenpech angegeben werden) zugesetzt wird. Diese Masse wird im Verhältniss von 1 : 10 mit Kohle in einem Carr'schen Desintegrator oder einer ähnlichen Maschine innig gemischt. Dann kommt die Mischung in ein horizontales Knetfass, welches durch Dampf und heisse Luft von aussen geheizt wird. Dampf oder heisse Luft wird auch in die Masse gepresst, je nachdem diese Masse zu wenig oder zu viel Feuchtigkeit enthält, da für das jetzt folgende Pressen ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt der Masse, zwischen 6 und 10 Proc., förderlich ist. Um die aus der Pressmaschine kommenden Briquettes vor der Einwirkung der Feuchtigkeit zu schützen, werden sie zweckmässig in Wasserglas oder eine Lösung von Harz in Benzin getaucht. — H. Fischer[1]) bringt in seinen Mittheilungen über die Pariser Weltausstellung von 1878 eine Uebersicht über die in Frankreich angewendeten oder in Vorschlag gebrachten Maschinen zum Formen der Kohlensteine so die von Fanjoux in Marseille, von Gebr. Boulet in Paris, und von Evrard und F. Dehaynin. —

Franz Ströhmer u. Th. Scholz[2]) (in Kötschenbrode-Dresden) liessen sich Gasabführungsvorrichtung bei Koksöfen, verbunden mit selbstthätigem Druckregulator patentiren (D. R. P. Nr. 8174). Um die bei der Koksbereitung sich bildenden werthvollen gasförmigen Produkte, wie Ammoniak, Theeröle, Schwefelkohlenstoff u. s. w. abzusaugen, noch ehe sie sich bei der Berührung mit den glühenden Ofenwänden zersetzt haben, lassen die Erfinder gleich nach der Beschickung des Ofens eine oder mehrere eiserne Röhren bis fast auf die Kohlen nieder und saugen die Destillationsprodukte durch ein Seitenrohr ab. Um jedoch durch zu schnelles Absaugen die Beschaffenheit der Koks nicht zu verschlechtern, werden die eisernen Röhren mit einem selbstthätigen Regulator versehen. Dieser besteht einfach aus einem Vollcylinder, welcher mit Gegenbalance oberhalb der Abführungsöffnung hängt. Wird durch zu starkes Saugen in dem Rohre ein Vacuum erzeugt, so geht der Cylinder hinunter und verschliesst die Oeffnung so weit als nöthig; nach Herstellung des richtigen Drucks geht er dann wieder in die Anfangsstellung zurück. — W. Galloway[3]) (in Cardiff) construirte verbesserte Koksöfen. Die Vorzüge dieser Ofeneinrichtung bestehen der Hauptsache nach in möglichster Ausnutzung der Heizkraft der Gase, Unabhängigkeit jedes einzelnen Ofens und vollkommener Erwärmung des Seitenmauerwerkes der Ecköfen. Die Abbildungen stellen eine doppelte Reihe trapezförmiger

1) H. Fischer, Dingl. Journ. 232 p. 97.
2) Franz Ströhmer und Th. Scholz, Chem. Industrie 1880 Nr. 1 p. 26.
3) W. Galloway, Iron 1879 p. 68; Dingl. Journ. 232 p. 50.

Koksöfen vor. Die Gruppe hat zwei Abzugkanäle nach dem Schornstein und einen allen Oefen gemeinschaftlichen Gaskanal; die beiden ersteren liegen an den Kopfenden der Oefen unter dem Rollpflaster und letzterer in der Mitte der Gruppe; alle drei laufen parallel mit der Längenachse der Ofenbatterie. Jeder Ofen hat zwei Abzüge in den Schornsteinkanal und einen Abzug in den Gaskanal. Jeder dieser Abzüge ist mit einem Absperrschieber versehen, welcher mittelst eines Gegengewichtes nach Belieben geöffnet und geschlossen werden kann. In den Seitenwänden sowol zwischen den Oefen, als an den Enden der Gruppe befinden sich enge Züge, welche einerseits mit dem Gaskanal und andererseits mit dem Schornsteinkanal in Verbindung stehen. Jeder Seitenzug hat am Kopfende der Oefen eine durch einen lose eingesteckten Ziegelstein oder eine eiserne Platte verschliessbare Oeffnung zum Reguliren des Zuges. — Dürre[1]) macht Bemerkungen über die Construktion und den Bau der neueren Verkokungsapparate. — Watson Smith[2]) (in Zürich) erörtert die Ursachen der Explosionen in Kohlengruben und Mühlen und spricht seine Meinung dahin aus, dass die elektrische Lampe der einzige Beleuchtungsapparat sei, welcher ohne Gefahr in Gruben wie in Mühlen angewendet werden könne. —

Literatur.

1) Die Torfindustrie und die Moorkultur. Eine Besprechung der Grundlagen für die rationelle Benutzung des Torfs, sowie für die Urbarmachung von Moorflächen von E. Birnbaum (Direktor der Landwirthschaftsschule in Liegnitz) und K. Birnbaum (Professor der Chemie in Karlsruhe). Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. (Zugleich als eilfter Theil zu Otto Birnbaum's Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe, 7. Auflage.) Braunschweig 1880. Fr. Vieweg & Sohn.

Die Verff. des vorliegenden werthvollen Buches beabsichtigten in erster Linie, die hohe Wichtigkeit der Torfindustrie für die Landwirthschaft und die volkswirthschaftlichen Verhältnisse hervorzuheben. Der Schwerpunkt des Werkes liegt daher in der Schilderung der rationellen Gewinnung des Torfes und der Urbarmachung von Moordistrikten. Zu gleicher Zeit aber sind die Verff. bemüht, dem Landwirth zu zeigen, auf welche Weise der Torf industriell zu verwerthen ist und andererseits dem Techniker klar zu machen, wie er die von der Natur aufgespeicherten Torfschätze als Brennstoff, als Material zur Verkohlung, zur Fabrikation von Leuchtgas, zur Gasheizung, zur Herstellung von Papier, Pappe, Holzimitation u. s. w. in vortheilhafter Weise verwerthen könne. Das Buch verdient die weiteste Verbreitung. *Bd.*

2) Die Bereitung der Steinkohlenbriquettes. Mit Rücksicht auf die Verhältnisse in Rheinland und Westfalen von Adolf Gurlt

---

1) Dürre, Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 23 p. 287.
2) Watson Smith, Chemic. News 1879 XXXIX Nr. 1017 p. 222.

(Bergingenieur in Bonn). Braunschweig 1880. Fr. Vieweg und Sohn.

An die Bücher von Oppler-Franquoy (Jahresbericht 1863 p. 761) und A. Habets (Jahresbericht 1870 p. 789) über die Herstellung der Kohlensteine reiht sich vorliegendes sehr zeitgemässe und angelegentlich zu empfehlende Buch an. Dasselbe giebt einen geschichtlichen Ueberblick über die Briquettefabrikation, das Rohmaterial, die Bindemittel, die Mengapparate, die Pressmaschinen, die Fabrikation bei Anwendung von Kohlenpech und besonders ausführlich die Herstellung der Kohlensteine mit Magnesiacement (ein sehr beachtenswerthes Verfahren, welches der Verf. des Buches sich patentiren liess; vergl. Seite 1229).

3) Th. Wiltshire, The History of Coal. London 1878. E. and F. N. Spon.

4) Thorpe, Coal, its History and Uses. London 1878. Macmilian and Co.

Petroleum als Brennstoff.

The Mining Journal[1]) bringt einen Bericht über Versuche, die man in Amerika über den Brennwerth von Petroleum[2]) angestellt hat, wonach durch Anwendung desselben als Brennstoff an Stelle von Steinkohlen in technischer und ökonomischer Beziehung ganz ausserordentliche Erfolge erzielt sein sollen. Man will Temperaturen über 2500° C. erzielen, wobei Gusseisen anstatt wie sonst in 2 Stunden, innerhalb 10 Minuten und flüssiges Glas anstatt in 16 innerhalb 2 Stunden hergestellt worden sein soll. Als Brennstoff diente bei diesen Versuchen ein Gemenge von Petroleumrückständen und Kohlentheer von Syrupconsistenz, welches man durch eine geeignete Röhre aus dem Reservoir in den Brennraum eintreten liess. Das Ende dieser Röhre war von einem zweiten röhrenartigen Apparat umgeben, in welchem der flüssige Kohlenwasserstoff mit einem Strom von hoch überhitztem Wasserdampf in Contakt kommt, wodurch die Flüssigkeit zerstäubt und zugleich hinlänglich stark erhitzt wird, um im Herdraum durch die gleichzeitig eingeblasene Luft zur raschen Verbrennung zu kommen. Man glaubt, mit Hülfe dieser Verbrennungseinrichtung die Heizung der Schiffskessel einer durchgreifenden Reform entgegenführen und in Pittsburg auch den dort sehr entwickelten Hohofenbetrieb der neuen Heizweise entsprechend umgestalten zu können. Es möge gegenüber diesen Angaben hier hervorgehoben werden, dass der absolute Wärmeeffekt des Petroleums den der Steinkohle nur um etwa 25 Proc. übertrifft, daher die bei der Substitution der Steinkohle durch Petroleum etwa zu erwartenden ökonomischen Vortheile vorraussichtlich nur dann eintreten werden, wenn entweder der Einkaufspreis des Petroleums den

1) *The Mining Journal* 1878 p. 126; Chem. Industrie 1879 Nr. 2 p. 63.
2) Vergl. die Arbeiten von H. Deville, Jahresbericht 1868 p. 796; 1869 p. 800; 1872 p. 906.

der Kohle nicht erheblich übertrifft, oder aber die Bedingungen unter denen der Verbrennungsprocess sich vollzieht, für den Heizungsmodus mit Petroleum erheblich günstiger, als für den mit Steinkohlen gestaltet werden, oder wenn endlich, wie bei Dampfschiffen, der zum Aufbewahren des Brennstoffs erforderliche Raum sehr theuer wäre, daher bei Einführung von Petroleum als Brennstoff auf diese Weise Ersparnisse gegenüber Steinkohlen möglich würden. —

In neuerer Zeit sind in Deutschland von Schröder, Gymnasiallehrer in Stargard, von C. Ruprecht in Göttingen und G. Meurer in Dresden Patente für Brenner zum Kochen etc. mit Petroleum genommen worden, welche sämmtlich auf dem nämlichen Gedanken beruhen und sich nur wenig von einander unterscheiden. Die am Dochte brennende Flamme wird möglichst klein erhalten, so dass eine massenhafte Entwicklung unverbrannten Dampfes stattfindet. Dieser wird in einem besondern Raume mit Luft vermischt und dann über einem durchlochten Boden angezündet. Der Erfolg entspricht der Erwartung, aber dennoch haben die Brenner keine rechte Aufnahme beim Publikum gefunden. Der Grund hiervon ist jedenfalls ihre noch unpraktische Einrichtung. Schon das zweimalige Anzünden wird den meisten, die ihn in Gebrauch nehmen wollen, nicht gefallen. Dazu kommt noch, dass die Flamme durch irgend einen Zufall, z. B. Zugwind, verlöschen kann, während die Dampfentwicklung fortdauert; auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass der Verbrennungsprocess sich in den zur Vermischung des Dampfes bestimmten Raum fortpflanzt. Die fraglichen Construktionen sind deshalb wol nur als erste Versuche zu betrachten, die Aufgabe zu lösen. Neuerdings hat nun aber Gymnasiallehrer Schröder[1]) in Stargard einen Brenner zur Patentirung angemeldet, welcher die bezeichneten Uebelstände mit einem Male hebt, eine überaus leichte Handhabung gestattet und sich in seiner ganzen Construktion an die dem Publikum geläufige Einrichtung der gewöhnlichen Petroleumlampen anschliesst. Es ist nämlich gelungen, die nöthige Luft unmittelbar in die Petroleumflamme zu leiten, sie mit dem dort aufsteigenden Dampfe zu vermischen, ohne den Verbrennungsprocess zu unterbrechen. Der neue Brenner ist so einfach construirt, dass ein jeder, dem ein grösserer Rundbrenner und ein Stück dicht gelochtes Blech zur Verfügung steht, den grundlegenden Versuch sofort anstellen kann. Man biege ein passend geschnittenes Lochblech zu einer kleinen Röhre, welche man der innern Oeffnung des Rundbrenners einfügt, aus der sie 2—3 Centim. hervorsteht, und versehe sie oben mit einem Deckel. Sodann stelle man eine zweite Röhre her, deren Durchmesser etwa $1^1/_2$ Centim. grösser ist und welche um 2 bis 3 Centim. die erste überragt und setze diese aussen an den Rundbrenner. Die am Dochte brennende Flamme muss nun zwischen den beiden gelochten Blechen in die Höhe brennen und ist bei richtig

1) Vergl. Schröder, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 407.

regulirtem Dochte durchaus russlos und nicht leuchtend. Ueber der innern kürzern Röhre schlägt sie zusammen und brennt voll aus der grössern hervor. Es ist klar, dass bei diesem Versuche sich die Brennerröhre, welche in unmittelbarer Verbindung mit dem heissen Cylinder steht, selber zu sehr erhitzen muss, ein Umstand, der sich aber bei zweckmässiger Verbindung dieser Theilchen leicht vermeiden lässt. Der Erfolg erklärt sich dadurch, dass durch die bezeichneten Lochbleche die Flamme derart abgekühlt wird, dass eine Vermischung des in ihr aufsteigenden Dampfes mit Luft ohne Verbrennung desselben erfolgen kann. Verlässt das so erhaltene Gemisch den engen Raum zwischen beiden Cylindern, so tritt eine vollständige Verbrennung mit heisser Flamme ein. Der Anwendung von Flachbrenner steht nichts im Wege und können auch mehrere derselben zu einer grossen Flamme vereinigt werden. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, für die verschiedenen Zwecke auch Petroleumbrenner der verschiedensten Grösse und Bauart herzustellen. —

Pyrometrie.

C. Möller[1]) liess sich ein Instrument zum Messen hoher Wärmegrade patentiren (D. R. P. Nr. 6882). Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einem Kesselchen, einem Halse und einem Zuleitungs- und Ableitungsrohre. Letztere befinden sich, wenn das Pyrometer in den Raum geführt wird, dessen Temperatur gemessen werden soll, ausserhalb des Ofens. Der Hals besteht aus zwei concentrischen Röhren, von denen die äussere cylindrisch, die innere cannellirt ist; die letztere läuft an dem in das Kesselchen ragenden Theil cylindrisch aus und umschliesst hier die Kugel eines Thermometers, dessen Glasrohr durch jenes cannellirte Kupferrohr geht. Bevor man das Pyrometer in den Ofen bringt, lässt man durch das Zuleitungsrohr Wasser einfliessen, dessen Zufluss man derartig regulirt, dass in derselben Zeit stets dieselbe Menge Wasser ein-, resp. abfliesst. Im Zuleitungsrohr sitzt gleichfalls ein Thermometer. Nachdem das Pyrometer in den Ofen gesteckt ist, wird das im Zuleitungsrohr befindliche Thermometer die Temperatur des einströmenden Wassers anzeigen, während das im cannellirten Kupferrohr sitzende Thermometer die Temperatur des durch die Ofenwärme erwärmten Wassers angiebt. Diese Temperaturerhöhung des Wassers wird um so grösser sein, je höher die Ofentemperatur und je geringer das in der Zeiteinheit das Pyrometer durchströmende Wasserquantum ist. Aus der Differenz beider Thermometerstände lässt sich mit Hülfe von durch Erfahrung festgestellten Tabellen die Temperatur des Ofenraumes bestimmen. — Die erhitzte Fläche des Pyrometers muss bei allen Versuchen gleich sein; desshalb umgiebt man den in der Ofenwand befindlichen Hals zur Vermeidung von Erwärmung mit

1) C. Möller, Chem. Zeit. 1879 Nr. 34 p. 480.

einem Porcellanrohr und füllt den Raum zwischen beiden mit Schlackenwolle oder einem anderen schlechten Wärmeleiter aus. —

Zur Messung hoher Temperaturen verwendet F. Graf v. Saintignon[1]) (in Longwy, Dép. Meurthe et Moselle) einen Apparat, ein Differentialpyrometer (D. R. P.), welcher darauf beruht, dass man einen constanten Wasserstrom durch ein gebogenes Rohr in dem Raume, dessen Temperatur gemessen werden soll, circuliren lässt und die Temperatur des Wassers vor dem Eintritt in dieses Rohr und nach dem Austritt aus demselben misst. Das kalte Wasser gelangt zunächst aus einem Reservoir durch ein Rohr in einen Raum, der die Kugel eines Thermometers umgiebt; dieses erste Thermometer wird als Kaltwasserthermometer bezeichnet. Von hier aus tritt das kalte Wasser durch ein Rohr in das eine Ende des hufeisenförmig gebogenen Rohres, welches am besten aus Porcellan oder Kupfer besteht und in den Raum hineinreicht, dessen Temperatur man messen will. Das Wasser erwärmt sich, indem es in diesem Rohr circulirt, behält jedoch immer eine relativ niedrige Temperatur, welche weit vom Siedepunkt entfernt bleibt. Aus dem hufeisenförmigen Rohr tritt das Wasser durch Röhren in den Raum, welcher die Kugel eines zweiten Thermometers, des Warmwasserthermometers, umgiebt. Während also das erste Thermometer die Temperatur des Wassers bei seinem Eintritt in den Apparat angiebt, zeigt das zweite die Temperatur des austretenden Wassers an. Die Differenz dieser Temperaturen ist bei constantem Wasserverbrauch der zu messenden Temperatur des Raumes direkt proportional, so dass die Gleichung besteht

$$T = t + x d,$$

worin T die zu messende Temperatur, x d ein gewisses Vielfache der von den Thermometern abgelesenen Temperaturdifferenz, t die Temperatur des kalten Wassers bezeichnet. Von dem Warmwasserthermometer weg gelangt das Wasser zu einem oben offenen Manometer, welches den constanten Wasserverbrauch zu controliren gestattet. Unten am Manometer befindet sich ein Hahn, durch welchen das Wasser austritt; man regulirt die Stellung dieses Hahnes so, dass das Wasserniveau mit dem Nullpunkte des Manometers zusammenfällt. Dann wird der Wasserverbrauch constant sein, so lange das Niveau sich nicht verändert; die Scaleneintheilung des Manometers zeigt, wenn der Verbrauch um 5, 10, 15 etc. Proc. mehr oder weniger schwankt. Man hat dann, je nach den Niveauschwankungen des Wassers, mittelst des Regulirhahns Correktionen vorzunehmen. Der Hahn an dem Reservoir, aus dem das kalte Wasser entnommen wird, ist mit einem Sieb versehen, welches suspendirte Bestandtheile auffängt; der Ausfluss kann, wenn es nöthig ist, durch eine Mündung in einer dünnen Wand erfolgen, welche man auswechseln kann, um nach Belieben den Wasserverbrauch zu modificiren. Um direkt die Temperatur des zu messenden Raumes am Warmwasserthermometer ab-

1) Saintignon, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1143; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 254; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 336; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 33 p. 302; Industrie-Blätter 1879 Nr. 29 p. 266.

zulesen, ist neben der Skala des Thermometers noch ein graduirter Schieber angebracht, der die Temperatur direkt angiebt und dessen Nullpunkt mit dem Temperaturgrad zusammenfällt, den das Kaltwasserthermometer angiebt. Bei den von Saintignon ausgeführten Versuchen entsprach z. B. 1° Temperaturdifferenz der beiden Thermometer im allgemeinen 33° Temperaturerhöhung in dem zu untersuchenden Raume. Von dem hufeisenförmig gebogenen Rohr muss selbstverständlich zeitweise der Staub, Russ etc. entfernt werden, damit die Angaben ihre Genauigkeit beibehalten. — H. Grouven[1]) construirte ein Pyrometer (vergl. S. 356). Eben so auch E. Büchner[2]) (bei Gelegenheit der Ermittelung der Temperaturen in einem Ultramarinofen). — E. W. Büchner[3]) construirte einen Zugmesser. Während ein früherer von dem Verf. construirter Apparat[4]) die Zahl der Flügelumdrehungen in einer bestimmten Zeit angab, soll der neue Zugmesser die jeweilige Zuggeschwindigkeit unmittelbar an einer Skala erkennen lassen, ähnlich wie ein Taktometer die augenblickliche Umdrehungszahl einer Welle angiebt. —

H. Bunte[5]) construirte eine einfache Gasbürette zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von Gasgemengen. Dieselbe besteht aus einem getheilten, unten und oben durch Hahn verschlossenen Gasrohre. Ueber dem oberen Hahne *(a)* ist ein Trichteransatz *(T)*, welcher 25 Cubikcentim. fasst. Die Bürette selbst fasst etwas mehr als 110 Cubikcentim. und ist so getheilt, dass der Theilstrich 100 gerade an der Stelle sich befindet, wo der obere Hahn abschliesst, der Nullpunkt aber ein Stück oberhalb des unteren Hahnes, so dass unter Null noch 10—12 Cubikcentim. Raum vorhanden sind. Der untere Hahn *(b)* endigt in ein Capillarrohr; der obere hat ebenfalls eine gerade durchgehende capillare Durchbohrung und ausserdem noch eine dergleichen, welche rechtwinkelig durch die Axe des Hahnes nach aussen führt. Das untere Capillarrohr kann durch einen Kautschukschlauch, welcher länger als die Bürette ist, mit einem Trichter *(B)* verbunden werden. Ausserdem gehört noch dazu ein Glaskolben mit doppelt durchbohrtem Korke, in welchem eine gebogene und eine gerade Glasröhre stecken, die beide innerhalb des Ballons endigen. Erstere kann durch ein Kautschukrohr mit der unteren capillaren Oeffnung verbunden werden; letztere ist ebenfalls mit einem Kautschukschlauche verbunden, durch welchen man Luft saugt. Die Flasche dient, wenn sie mit der unteren Oeffnung verbunden ist, zum Absaugen von in der Bürette vorhandener Flüssigkeit. Endlich

1) H. Grouven, Chem. Industrie 1878 Nr. 12 p. 398; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 2034.

2) E. Büchner, Dingl. Journ. 232 p. 429; Chem. Zeit. 1879 Nr. 31 p. 438.

3) E. W. Büchner, Dingl. Journ. 234 p. 205; Chem. Centralbl. 1879 p. 682.

4) Vergl. Dingl. Journ. 230 p. 131.

5) H. Bunte, Journ. f. Gasbeleuchtung etc. 1877 Nr. 17 p. 509; im Auszuge Chem. Centralbl. 1877 p. 776.

hat man noch eine Porcellanschaale, welche zur Einführung der Absorptionsflüssigkeiten dient. Die Bürette wird durch eine an einem eisernen Stativ befestigte federnde Klammer in vertikaler Stellung gehalten. Um Gas in die Bürette zu füllen, schiebt man einen Kautschukschlauch, der mit der Gasleitung communicirt, über die Spitze des Hahnes *a* und setzt das Innere des Messrohres durch Drehung dieses Hahnes mit der achsialen Bohrung desselben in Verbindung. Man saugt sodann bei geöffnetem Hahne *b* so lange Gas durch die Bürette, bis die vorher eingeschlossene Luft durch das zu untersuchende Gas verdrängt ist und schliesst die Hähne *a* und *b*. Die Spitze des Hahnes *a* wird durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit Glasstopfen oder Quetschhahn geschlossen und der Trichter mit Wasser gefüllt. Um das unter beliebigem Drucke eingeschlossene Gasvolumen auf 100 Cubikcentim. und unter bekannten Druck zu bringen, drückt man mittels eines Trichters *B* und ein daran schliessendes enges Kautschukrohr in der gezeichneten Anordnung Wasser von unten in die Bürette bis zum Nullpunkte, indem man selbstverständlich Sorge trägt, dass das Kautschukrohr vor der Verbindung mit der Bürette sich vollständig mit Wasser füllt. Setzt man nun, nachdem *b* geschlossen, durch eine Drehung des Hahnes *a* das Innere der Bürette mit dem mit Wasser gefüllten Trichter *T* in Verbindung, so entweicht ein Theil des Gases in Blasen, bis der eingeschlossene Rest unter dem Drucke der Atmosphäre und einer Wassersäule von einigen Centimetern steht. Das im Trichteraufsatze *T* befindliche Wasser wird capillar in dem Verbindungsrohre und der Hahnbohrung festgehalten und bleibt über dem in der Bürette eingeschlossenen Gase stehen, ohne dass Wasser eindringen oder mehr Gas entweichen kann. In derselben Weise kann bei jedem beliebigen Stande der Flüssigkeit im Messgefässe das eingeschlossene Gas unter gleiche Druckverhältnisse (Atmosphärendruck + Wassersäule von einigen Centimetern) gebracht werden. Bei der üblichen Angabe der Versuchsresultate in Procenten des Gesammtvolumens ist eine Correktion für den Druck, der vor jeder Ablesung gleich gemacht wird, nicht nöthig.

Zur Ausführung einer absorptiometrischen Analyse muss zunächst Platz für das Absorptionsmittel in der Bürette geschafft werden. Man saugt zu diesem Zwecke mittels der Flasche, deren längeres Rohr durch den Kautschukschlauch mit der unteren Spitze der Bürette verbunden wird, während man den am kürzeren gebogenen Rohre befindlichen Schlauch in den Mund nimmt, das Wasser bis auf einen geringen Rest aus der Bürette, schliesst den Hahn *b* und nimmt die Flasche ab. Das Absorptionsmittel wird in die Porcellanschaale gegossen und die untere Spitze der Bürette unter den Flüssigkeitsspiegel getaucht: öffnet man nun den Hahn *b*, so wird das flüssige Absorptionsmittel eingesaugt. Die untere Spitze der Bürette ist so eng, dass dieselbe bis an die äusserste Grenze stets mit Flüssigkeit capillar gefüllt bleibt; es gelangt demnach mit dem Absorptionsmittel bei der beschriebenen Manipulation keine Spur Luft in die Bürette. Nachdem der Hahn *b* wieder geschlossen ist,

wird zur Beschleunigung der Absorption die Bürette horizontal gelegt, oder besser geschüttelt. Man fasst zu diesem Zwecke die Bürette am Trichteraufsatze, dessen Oeffnung man mit dem Ballen der Hand verschliesst, und bewegt die Bürette nach ihrer Längsrichtung heftig hin und her; jede Erwärmung durch Berührung des Messrohres mit der Hand wird dadurch vermieden. Um einer vollständigen Absorption des Gemengtheiles durch das angewendete Reagens sicher zu sein, lässt man nach dem Umschütteln in oben beschriebener Weise abermals Absorptionsflüssigkeit eintreten und wiederholt diese Manipulation, bis der Stand der Flüssigkeit im Messrohre constant bleibt. Vor der Ablesung setzt man durch Drehen des Hahnes *a* das Messrohr mit dem Wasser im Trichter in Verbindung; es fliesst Wasser ein, bis sich der frühere Druck wieder hergestellt hat; nöthigenfalls wird der Trichter *T* bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Die Ablesung ergiebt direkt den Procentgehalt des untersuchten Gases an dem absorbirten Bestandtheile.

Bei einer Rauchgasanalyse ist das zuerst angewendete Reagens Kali- oder Natronlauge; die Volumverminderung ergiebt den Gehalt des Gases an Kohlensäure. Soll der Sauerstoff bestimmt werden, so saugt man in der früher beschriebenen Weise einen Theil der Kalilauge ab und lässt eine concentrirte wässerige Lösung von Pyrogallussäure eintreten. An der Färbung des gebildeten pyrogallussauren Kali wird die Gegenwart des Sauerstoffes sogleich erkannt; man schüttelt die Bürette einige Zeit, bis beim Oeffnen der unter die Absorptionsflüssigkeit getauchten Spitze nichts mehr aufgesogen wird, und lässt schliesslich aus dem Trichter *T* so lange Wasser in das Innere der Bürette treten, bis der frühere Druck wieder hergestellt ist. Für die Bestimmung des Kohlenoxydes müssen die bisher angewendeten Absorptionsmittel, Kalilauge und Pyrogallussäure, vollkommen entfernt werden. Die Leichtigkeit, mit der diese Aufgabe erfüllt werden kann, macht die vorgeschlagene Gasbürette besonders handlich. Man saugt zu diesem Zwecke das pyrogallussaure Kali mittels der Flasche bis auf wenige Tropfen ab; öffnet man alsdann den Hahn *a*, so tritt ein kräftiger Wasserstrahl aus dem gefüllten Trichter in das Messrohr und spült die Wände desselben vollständig ab, man schliesst *a* und saugt das Waschwasser in gleicher Weise ab. Wiederholt man diese Manipulation wenige Male, so ist das Absorptionsmittel vollständig entfernt und man kann durch die untere Spitze der Bürette ein anderes Absorptionsmittel in das Messrohr eintreten lassen. In dem bezeichneten Falle einer Rauchgasanalyse lässt man salzsaure oder ammoniakalische Kupferchlorürlösung in die Bürette aufsteigen und verfährt wie früher. Da diese concentrirten Lösungen leicht Salzsäure oder Ammoniak an den Gasrückstand abgeben und dadurch kleine Fehler hervorbringen, so kann man vor der Ablesung das angewendete Reagens in beschriebener Weise deplaciren. Die Analyse eines complicirten Gasgemenges, z. B. die Bestimmung einiger Bestandtheile des Leuchtgases nach Berthelot, welche die successive Einwirkung mehrerer Reagentien, Schwefelsäure, Brom, Salpetersäure etc.

nöthig macht, lässt sich leicht mit Hülfe der Bürette mit einigen unwesentlichen Abänderungen in den Manipulationen ausführen. Was die Genauigkeit der nach der beschriebenen Methode erhaltenen Resultate betrifft, so steht dieselbe bei Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaassregeln den mit anderen für die technische Gasanalyse gebräuchlichen Apparaten erhaltenen nicht nach. Eine grosse Genauigkeit ist jedoch für die Zwecke, für welche diese Apparate und die vorgeschlagene Bürette bestimmt sind, um so weniger nöthig, als in vielen Fällen schon eine qualitative Gasanalyse dem Techniker genügen würde, wenn dieselbe nicht mit denselben Umständen verknüpft wäre, wie eine vollständige quantitative Untersuchung. Die beschriebene Bürette unterscheidet sich noch insofern von anderen Apparaten, dass die zwei vorhandenen Hähne durch Flüssigkeit stets vollkommen gedichtet sind, so dass ein Gasverlust durch Undichtheit des Apparates fast unmöglich ist. In wie weit die beschriebene Bürette zur Analyse der nicht durch Absorption bestimmbaren Gase durch Verbrennung verwendet werden kann, sollen weitere Versuche lehren. J. Greiner in München fertigt die Bürette in Etuis mit Zubehör um 20 Mark. Auf Wunsch kann ein passendes Stativ mit Quetschklammer dazu gegeben werden. —

W. Olschewsky[1]) vergleicht den Apparat von Orsat mit der Bunte'schen Bürette und spricht sich dahin aus, dass, so sinnreich erdacht und so brauchbar im Laboratorium die Bürette auch sei, so würde er doch für die Praxis, d. h. für schnelle Ausführung von Gasanalysen an Ort und Stelle dem Orsat'schen Apparat den Vorzug geben. Die Arbeit mit demselben sei einfacher, schneller und für die Praxis auch sicherer. — A. Weinhold[2]) giebt für Zwecke der Rauchgasanalyse der Bunte'schen Bürette den Vorzug vor ähnlichen Apparaten. — Ferd. Fischer[3]) lieferte Beiträge zur Kenntniss der Rauchgase in Retortenöfen. — M. Liebig[4]) verbesserte und beschrieb seine Apparate zur technischen Gasanalyse. —

Oefen und Feuerungsanlagen.

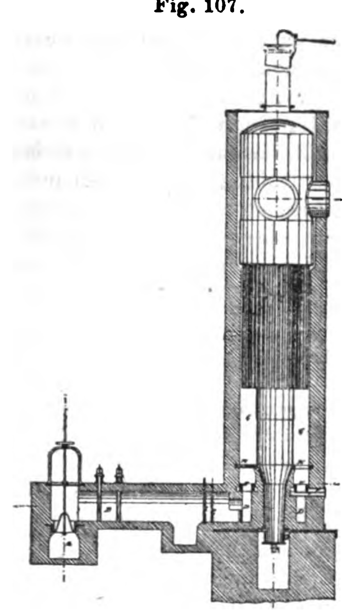
H. Escherich und Fr. Meister[5]) (in Schwandorf, Bayern) liessen sich eine Feuerung an Dampfkesseln etc. patentiren (D. R. P. Nr. 3049). Dieselbe soll dazu dienen, mit nahezu kalten Gasen und kalter Luft eine vollständige Verbrennung ohne irgend welche Russ- und Rauchbildung mit höchst geringem Luftüberschuss zu erzielen und dadurch die Gasfeuerung auch für Dampfkessel und Sudpfannen

1) W. Olschewsky, Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 22 p. 176.
2) A. Weinhold, Dingl. Journ. 233 p. 344.
3) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. 234 p. 527; Chem. Centralbl. 1879 p. 493.
4) M. Liebig, Dingl. Journ. 233 p. 396.
5) H. Escherich und Fr. Meister, Patentschrift Nr. 3049 (siehe ferner Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1879 Nr. 4/5 p. 147).

aller Art, sowie für Glüh-, Röst- und Calcinir-Oefen nutzbar zu machen. Die angewendete Methode besteht darin, dass Gas und Luft schon vor der Einführung in den Verbrennungsraum gemischt werden, und erst, wenn dieselben sich bereits innig vermengt haben, in den Verbrennungsraum eingeführt werden, woselbst sodann die Verbrennung fast momentan mit sehr kurzer, jedoch sehr heisser, bläulicher, vollständig russfreier Flamme erfolgt. Die grösste Schwierigkeit bei dieser Methode war, das Zurückschlagen der Flamme von dem Verbrennungsraum in den Mischraum zu verhindern. Zu diesem Zwecke muss 1) der Gesammtquerschnitt der Brenn-Oeffnungen so gewählt sein, dass das Gemenge von Luft und Gas nie mit einer geringeren Geschwindigkeit als 1,25 Meter pro Sekunde in den Verbrennungsraum eintritt; 2) müssen die Vertheilungskanäle von dem Verbrennungsraum durch eine genügend dicke, aus schlechten Wärmeleitern bestehende Wand getrennt sein, indem ausserdem die durchdringende Wärme das Gemenge von Luft und Gas schon in den Vertheilungskanälen entzündet. Für den Fall, dass durch irgend welchen Zufall, etwa durch Undichtwerden des Kessels das Feuer dennoch in die Vertheilungskanäle zurückschlagen sollte, bringen die Erfinder 3) zwischen den letzteren und dem Mischraum ein oder mehrere Metallsiebe oder gelochte Bleche an, deren Metallmasse gross genug sein muss, um den zurückschlagenden Verbrennungsprodukten so viel Wärme zu entziehen, dass dieselben das im Mischraum befindliche Gemenge von Gas und Luft nicht mehr zu entzünden vermögen; 4) muss der Mischraum möglichst kühl gehalten werden; 5) müssen die Generatoren so konstruirt sein, dass die Gase denselben mit einer Temperatur von höchstens 100° entströmen. Bei Vergasung von Ligniten, Braunkohlen, Torf oder Holz verlangt letztere Bedingung keine weitere Vorrichtung, als dass die Schütthöhe genügend hoch ist. Bei Vergasung von Steinkohlen oder Koks dagegen ist es nöthig, den Generator durch Einblasen von Wasserdampf oder durch Einführung von Wasser in den Aschenfall zu kühlen, indem der durch die glühende Kohlenschicht ziehende Wasserdampf sich in Wasserstoffgas und Kohlenoxyd zersetzt und hierbei eine bedeutende Menge Wärme bindet. Die Form der Brenner ist ziemlich gleichgültig, doch ist es der gleichmässigen Vertheilung der Flamme halber zu empfehlen, viele kleine statt weniger grösserer Brenner zu wählen. Die nothwendigen Bestandtheile der vorliegenden Feuerung sind: 1) Ein oder mehrere Generatoren zur Vergasung von Braunkohlen u. s. w. von oben bezeichneter, jedoch sonst beliebiger Construktion. Ob Zug- oder Gebläsegeneratoren anzuwenden sind, hängt von den lokalen Verhältnissen ab. 2) Ein Gas-Sammel- und Zuleitungskanal mit Regulirglocke. 3) Ein Mischraum, in welchem den in den Generatoren erzeugten Gasen in der Art Luft beigemengt wird, dass letztere durch eine oder mehrere regulirbare Oeffnungen beliebiger Form bei Zuggeneratoren durch die Zugkraft des Kamines eingesogen, bei Gebläsegeneratoren eingeblasen wird. 4) Die Vertheilungskanäle, welche das Gemenge von Luft und Gas dem jedesmaligen Zwecke entsprechend unter dem Dampfkessel,

der Sudpfanne etc. vertheilen. 5) Die Brenner von beliebiger Zahl und Form, jedoch genau geregeltem Gesammtquerschnitt. 6) Der Verbrennungsraum (Verbrennungskammer), dessen Form und Construktion sich nach dem jeweiligen Zwecke richtet. 7) Der Rauchkanal nebst Regulirglocke. 8) Der Kamin oder der Exhaustor. Als Beispiel dieser Feuerungsmethode ist in Fig. 107 die Heizung eines Bergmann'schen Kessels von 100 Quadratm. Heizfläche dargestellt. In derselben bezeichnet *a* den Gaszuleitungskanal, *B* den Mischraum, in welchen sechs regulirbare Luftdüsen einmünden. *CC* sind zwei Metallgitter (gelochte Metallbleche); D^1 ist der Vertheilungskanal; *E* die ringförmige Scheidewand zwischen dem Verbrennungsraum und dem Vertheilungskanale mit den gleichmässig vertheilten Brennerschlitzen; *F* sind Luftkanäle, welche zum Anzünden dienen; *G* ist der Verbrennungsraum (Verbrennungskammer); *H* sind mit ringförmig angeordneten Füchsen versehene Chamotteplatten, welche zur möglichst gleichen Vertheilung des Feuers dienen. Die Vortheile, welches dieses Feuerungssystem bietet, sind nach Angabe der Erfinder: 1) Brennmaterial-Ersparniss, indem vollständige Verbrennung bei sehr geringem Luftüberschuss erzielt wird. 2) Schonung der Kessel und Sudpfannen, indem bei dieser Feuerung die Hitze eine constante ist, während sie bei direkter Feuerung sehr variirt, wodurch die Eisenplatten sich bald dehnen, bald zusammenziehen und hierdurch früher schadhaft werden. Ausserdem lässt sich bei diesem System das Feuer ohne Schwierigkeit auf eine weit grössere Fläche des Dampfkessels oder der Sudpfanne gleichmässig vertheilen, als dieses bei direkter Feuerung möglich ist, und fallen hiermit die so häufig Reparaturen verursachenden sogenannten Stichflammen weg. 3) Legt sich der Kesselstein infolge der gleichmässigen Vertheilung des Feuers auch gleichmässig ab, und fallen die eine öftere Reinigung des Kessels verlangenden Anhäufungen von Kesselstein auf den sogenannten Feuerplatten weg. 4) Kann man bei dieser Feuerungsmethode pro Quadratmeter Heizfläche mehr Wasser verdampfen, als bei direkter Feuerung, weil man insbesondere bei liegenden Kesseln das Feuer auf eine beliebig grosse Heizfläche vertheilen kann. 5) Ist bei inniger Mischung von Luft und Gas die Ver-

Fig. 107.



brennung beinahe momentan, die Flamme deshalb sehr kurz, und kann man aus diesem Grunde ohne Gefahr die Verbrennungsprodukte um den Dampfraum circuliren lassen, wodurch die Wärme der Verbrennungsprodukte besser ausgenutzt und ganz trockener Dampf erzeugt wird. 6) Ist ein Reinigen der Feuerzüge nicht nöthig, weil sich in denselben weder Flugasche noch Russ ansetzen kann. 7) Ist bei der vollständigen Verbrennung der Gase der Rauch, der besonders in Städten sehr belästigend wirkt, gänzlich beseitigt. 8) Ist die Bedienung derartiger Kessel weit leichter, als bei direkter Feuerung und kann die Flamme und damit auch die Dampfbildung durch die Regulirglocke leicht und sicher beherrscht werden. Die Patentansprüche sind nachstehende: 1) Trennung der Vertheilungskanäle von der Verbrennungskammer durch eine genügend dicke Scheidewand aus schlechten Wärmeleitern. 2) Einführung des Gemenges von Luft und Gas durch entsprechend vertheilte Brenner von einem dem Gasquantum angepassten Gesammtquerschnitt. 3) Anwendung von Metallsieben oder gelochten Metallblechen, um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhindern. 4) Einfügung eines genügend grossen, möglichst gekühlten Mischraumes zwischen den Gas-Zuleitungs- und den Vertheilungskanälen mit einer oder mehreren regulirbaren Oeffnungen, welche zur Einführung der zur Verbrennung des Gases benöthigten Luft dienen. —

H. Bunte[1]) hat sich eingehend mit Versuchen über die Leistungsfähigkeit der Koksgeneratoren[2]) befasst. Aus dem über diese Versuche erstatteten Berichte, geben wir die beim Betrieb mit Zwickauer Koks erzielten Ergebnisse. Es hat sich dabei herausgestellt, dass zur Herstellung eines normalen Betriebs die 0,7 bis 0,8fache Menge der vergasten Koks an Wasserdampf unter den Rost geblasen werden muss. Wendet man weniger Wasser an, so geht man einer raschen Verschlackung des Rostes entgegen, bei grösseren Wassermengen tritt infolge zu weitgehender Abkühlung des Generators eine Betriebsstörung ein. Aus der mitgetheilten Tabelle über die chemische Zusammensetzung der bei den verschiedenen Versuchen mit Wasserdampf erhaltenen Gase ist ersichtlich, dass deren Gehalt an Kohlensäure sich mit der Menge des eingeblasenen Wasserdampfs vermehrt; auch der Wasserstoff wächst in gleichem Maasse, wogegen das Kohlenoxyd abnimmt, so dass, wie es scheint, der Wasserdampf bei niederer Temperatur zersetzt wird, als die Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd erfolgt. Im allgemeinen aber nimmt die Menge der brennbaren Gase mit der Menge des eingeblasenen Wasserdampfs zu und zwar so lange, bis das Gewicht des verdampften Wassers etwa 0,82 von dem der verbrannten Koks beträgt. Es sind sonach zur Beurtheilung der ökonomischen Leistung eines mit

1) H. Bunte, Journ. für Gasbeleuchtung 1879 p. 147 und 312; Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1879 Nr. 4/5 p. 117; 9/10 p. 321; Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 296; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 45 p. 359.

2) Die früheren Versuche H. Bunte's siehe Journ. für Gasbeleuchtung 1878 p. 620 und Chem. Industrie 1879 Nr. 1 p. 14.



Wasserdampf betriebenen Generators einmal der pro Kubikm. Heizgas erforderliche Brennstoffverbrauch und dann auch der Heizwerth der erzeugten Gase zu berücksichtigen. Beachtet man nun, dass man für gleiche Volumina Kohlenoxyd und Wasserstoff auch nahezu gleiche absolute Verbrennungswärmen annehmen kann, so folgt, dass ein Generatorgas einen um so höheren Heizwerth haben wird, je geringer sein Gehalt an kohlenstoffhaltigen Gasen (CO_2 + CO) und je höher er an brennbaren Gasen (CO + H) ist. Vergleicht man von diesen Gesichtspunkten aus die Leistung des mit trockener Luft betriebenen Schlitzgenerators mit dem Koks-Wasserdampf-Generator, so zeigt sich, dass bei geringerer Wasserdampfzufuhr der Procentgehalt an kohlenstoffhaltigen Gasen grösser wird, als der Gehalt an brennbaren Gasen (CO + H), dass also der Brennstoffaufwand sich steigert. Bei einem Betrieb ohne Wasserdampf übersteigen die kohlenstoffhaltigen Gase die brennbaren Gase mindestens um 2—4 Proc. Unter ähnlichen Verhältnissen beim Betrieb mit und ohne Dampfzufuhr gewonnene Heizgase zeigen folgende Beziehungen:

		I. Schlitzgenerator ohne Wasserdampf.	II. Rostgenerator mit 0,7 Kilogrm. H_2O pro Kilogrm. C
1,7 Millim. Zug pro 24 Std. vergast:		1113 Kilogrm. C	pro 24 Std. vergast: 1088 Kilogrm. C
Gehalt der Heizgase an:	CO_2	4,5 Proc.	8 Proc.
	CO	25,7 „	19 „
	H_2	. . . .	12,6 „
Kohlenstoffh. Gase:		30,2 Proc.	27 „
Brennbare Gase:		25,7 „	31,6 „
Zur Erzeugung von 1 Cubikmeter Heizgas sind nöthig:		0,162 Kilogrm. C	0,145 Kilogrm. C

Man erhält sonach im Rostgenerator unter Anwendung von Wasserdampf ein an brennbaren Bestandtheilen reicheres Gas bei geringerem Aufwand von Brennstoff als im Schlitzgenerator unter der Voraussetzung, dass man von dem zur Dampferzeugung nöthigen Brennstoff absieht, eine Erscheinung, die der Verf. auf die beim Betrieb ohne Wasserdampf in Folge der hohen Generatortemperatur verursachten Strahlungsverluste zurückführt, die bei Anwendung von Wasserdampf umgangen werden. Beim Betriebe mit westfälischer Kohle ergab sich, dass auch hier die entstehende leicht schmelzbare Schlacke den regelmässigen Betrieb mit Schlitzgeneratoren gestattet. Das abziehende Gas enthielt, wie stets bei diesen Generatoren, einen beträchtlichen Gehalt an Kohlensäure, deren Bildung nicht auf eine nachträgliche Verbrennung des Kohlenoxydes, sondern auf eine unvollständige Reduktion der gebildeten Kohlensäure zurückgeführt wird, und zwar soll der Reduktions-Process wesentlich durch die erheblichen Strahlungsverluste, die namentlich von den Schlitzen ausgehen, verursacht sein. Man hat versucht, diesen Strahlungsverlust durch Aufstellung eines mit Kienruss geschwärzten und mit Wasser gefüllten Weissblechwürfels, der zwei Meter vom Schlitz entfernt bestrahlt wurde, annähernd zu bestimmen, wodurch Zahlen erhalten wurden, nach denen dieser Strahlungsverlust auf 8,3 Proc. von der durch die ver-

brannte Kohle zu entwickelnden Wärmemenge zu berechnen ist. Bei Anwendung von Rost-Generatoren wurde, wie früher bei gleichzeitig eingeführtem Wasserdampf ein regelmässiger, allen Anforderungen entsprechender Betrieb erzielt, und zwar nahmen die Werthe für den Kohlensäure- und Wasserstoff-Gehalt des erzeugten Gases mit wachsender Dampfeinströmung zu, wogegen das Kohlenoxyd und der Stickstoff sich verminderten. Es ist, um bei Betrieb mit und ohne Wasserdampf gleich grosse Gas-Volumina zu erzeugen, im ersteren Falle eine grösseres Kohlenstoff-Gewicht zu vergasen, doch wächst zugleich auch in bei weitem rascheren Verhältniss der Gehalt der Gase an brennbaren Bestandtheilen. Im Allgemeinen sind zum rationellen Vergasen 50 — 60 Proc. der vergasten Kohle an Wasserdampf erforderlich und selbst eine Steigerung derselben bis 70 Proc. soll durch Produktion eines an brennbaren Bestandtheilen reichern, pyrometrisch werthvollern Gasgemisches in ökonomischer Beziehung noch Vortheile bieten. — Eine den *nämlichen Gegenstand* betreffende Abhandlung von Schilling[1]) zeigt, dass die aus H. Bunte's Untersuchung sich ergebenden Resultate auch bei den Generatoröfen auf der Münchner Gasanstalt sich bestätigt fanden. —

C. Haupt[2]) (in Brieg) traf wesentliche Verbesserungen an Generatoren. Den erheblichen Wärmeverlusten, welche bei der Vergasung von Brennmaterialien in Generatoren und bei der demnächstigen Verbrennung der gebildeten Gase im Verbrennungsapparate durch Leitung und Strahlung des Mauerwerkes entstehen, sucht man häufig dadurch zu begegnen, dass man die Umfassungsmauern der genannten Ofentheile doppelt, mit durch schlecht leitende Körper ausgefülltem Zwischenraum aufführt. Aber selbst die schlechtesten Wärmeleiter, wie z. B. fein abgesiebte Flugasche, in selbst bis 200 Millim. dicken Schichten lassen noch sehr beträchtliche Mengen Wärme hindurch. Bei den Versuchen, die Haupt anstellte, transmittirte z. B. aus dem Verbrennungsraume eines Dampfkessels mit untergelegter Rostfeuerung, in welchem nach öfteren Messungen mittelst des Weinhold'schen Calorimeters Temperaturen von 970° bis 1020° C. gefunden wurden, durch eine 250 Millim. starke Chamottesteinschicht soviel Wärme, dass ein an der Aussenfläche derselben in der Aschenschicht eingeführtes Thermometer durchschnittlich 320° C. zeigte. Durch die Aschenschicht selbst aber, welche 200 Millim. dick war, transmittirte soviel Wärme, dass das Thermometer durchschnittlich 180° C. zeigte, und die 120 Millim. starke äussere Mauersteinschicht liess noch soviel Wärme hindurch, dass das Thermometer, welches gegen Wärmeausstrahlung an die Luft gut geschützt war, noch durchschnittlich 53° C. zeigte. Diesem Wärmeverluste lässt sich nun dadurch wirksam begegnen, dass man die äussere, durch einen schlechten Wärmeleiter von

1) Schilling, Journ. für Gasbeleuchtung 1879 p. 263; Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 255; Dingl. Journ. 235 p. 209.

2) C. Haupt, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 334 u. 345; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 44 p. 407; Chem. Industrie 1880 Nr. 1 p. 36; 2 p. 70.



dem innern Futter getrennte Mauerschicht mit Luftkanälen in irgend einer Weise versieht und durch diese einen Luftstrom leitet, der den grössten Theil der transmittirten Wärme aufnimmt; diese erwärmte Luft wird dem Verbrennungsraume des Generators wieder zugeführt. Die dadurch in diesem entstehende sehr hohe Temperatur, welche eine baldige Zerstörung der inneren Eisentheile und des feuerfesten Futters herbeiführen würde, wird durch Zuführung eines starken Strahles Wasser in den Aschenfall, welches dort verdampft und mit den glühenden Kohlen sich zersetzt, so weit herabgezogen, dass sich auf den Rosten wenig Schlacke, dagegen hauptsächlich nur Asche bildet. Die von Haupt getroffene Anordnung unterscheidet sich also von der bisher üblichen dadurch, dass die zu erwärmende Luft durch äussere Mauerschichten geleitet wird, welche durch einen schlechten Wärmeleiter von dem innern feuerfesten Futter des Generators getrennt sind, und dass diese erwärmte Luft nicht zur Verbrennung im Gasfeuer, sondern zur Vergasung der Kohle im Generator unter Beihilfe von Wasserdampf verwendet wird. In ähnlicher Weise wird der Verbrennungsraum des Gases construirt. Hier wird die zur Verbrennung desselben dienende Luft gleichfalls so weit als möglich vorgewärmt und zwar in Luftkanälen der äusseren Mauerwände, welche durch schlechtleitende Schichten von dem innern feuerfesten Futter getrennt sind und in Röhren, welche in diese Schicht selbst eingebettet sind; dadurch wird der grösste Theil der sonst verloren gehenden ausstrahlenden Wärme der Umfassungswände wieder gewonnen. Die Luftkanäle der äusseren Generatorwände münden oben oder seitlich aus; die hier eintretende Luft wird vermittelst eines Gebläses oder Ventilators oder durch die ansaugende Kraft des Auftriebes im Generator durch Kanäle in der Generatorsohle hindurch in den Aschenfall getrieben; der Aschenfall ist natürlich vorn durch eine Thür abgeschlossen. Die zur Verbrennung des Gases dienende Luft sammelt sich in Röhren und Kanälen und wird hier mit dem Gase in gewöhnlicher Weise zur Verbrennung zusammengeführt. Die dadurch gebildete Flamme übt erfahrungsmässig sehr leicht durch Entwickelung zu hoher Temperaturen lokale Ueberhitzungen der Wandungen des Feuerraumes und der Kessel- oder Pfannenbleche aus, wenn dieselbe nicht in viele einzelne Flammenstrahlen aufgelöst wird. Eine solche Auflösung erfolgt durch halbhohlkugelförmige, mit Fussansätzen versehene sogenannte Kapellen, welche über die Flammenströme gesetzt werden. Ebenso werden bei Anwendung der beschriebenen Gasfeuerung auf Flammenrohrkessel die Rohre dadurch gegen lokale Ueberhitzung durch das eintretende Flammenbündel geschützt, dass in dieselben Chamotteringe eingeschoben werden. Diese Ringe sind an ihrer Aussenfläche mit Rippen und dazwischenliegenden Aussparungen versehen, welche letztere vielfach durchlocht werden. Diese Lochung verhindert das Springen der Chamotteringe und gestattet der Flamme in Verbindung mit den Aussparungen, die innere Fläche der Flammrohre in sehr fein zertheiltem Zustande zu berühren. — Einem

Bericht von Nöggerath[1]) über die in der Versuchsstation zu Brieg mit der Haupt'schen Gasfeuerung gewonnenen Resultate sei das Nachstehende entnommen. Die beiden zum Vergleich mit Planrost und Gas geheizten Kessel von identischer Construktion und beide aus Ober- und Unterkessel bestehend, besitzen jeder eine Heizfläche von 40 Quadratmeter; sie gestatten Temperaturmessungen an sechs der Kessellänge nach gleichmässig vertheilten Stellen, sowie im Fuchs selbst; die Prüfung der Feuergase erfolgte mit dem Orsat'schen Apparat, die Bestimmung der Zuggeschwindigkeit mit Hülfe des Fuchs'schen Anemometers. Die Verbrennungsluft des Generators wird durch senkrecht innerhalb des Mauerwerks niedersteigende Röhren vorgewärmt. Bei der ersten Serie der Versuche vom Oktober 1878 bis Januar 1879 war der Gasgenerator durch einen 4 Meter langen Kanal mit dem Kessel verbunden, und erfolgte die Zufuhr der Verbrennungsluft mittelst eines Dampfstrahlgebläses, durch ein Glockenventil wurde die Abströmung der Gase nach dem Verbrennungsraum regulirt. Diese Einrichtung gestattete pro Kilogrm. Steinkohle 1—1,5 Kilogrm. Wasser mehr als mit der Planrotsfeuerung zu verdampfen. Zugleich zeigte sich, dass während nicht backende Kohlen einen regelmässigen Betrieb gestatteten, bei backenden Kohlen in Folge der im Innern des Generators gebildeten Hohlräume ein nur sehr unregelmässiger, und mit starken Ueberhitzungen der Generatorkanalwandungen verbundener Betrieb zu erzielen war. Diese Uebelstände wurden jedoch gänzlich beseitigt durch Verlegung der Entgasungskammer unmittelbar unter den Verbrennungsraum des Kessels, so dass nun in der allseitig zugänglichen Kammer die gehinderten Kohlenschichten leicht durchstossen werden konnten. Die Anlage gestattete nach dieser Abänderung bei einer Rostfläche von 1,51 Quadratmeter und einer Kammergrundfläche von 1,3 Quadratmeter und bei 40 Quadratmeter Heizfläche innerhalb 12 Stunden 9—10,000 Kilogrm. Wasser von 0° in Dampf von 100° zu verwandeln. Es ergab sich 1) die Verwendbarkeit der kanallosen Generatorfeuerung für alle Gattungen von Steinkohlen; 2) die ökonomischen Heizeffekte der gewöhnlichen und der schlesischen Steinkohle schwanken in der Generatorfeuerung zwischen 9—10 Kilogrm. Dampf von 100° pro 1 Kilogrm. Kohle und Wasser von 0°; 3) die Verdampfungsfähigkeit eines mit Generatorfeuerung betriebenen Dampfkessels ist die doppelte von der eines gleich grossen Kessels, der mit Planrostfeuerung betrieben wird; 4) die Temperaturen in der Heizkammer unter dem Dampfkessel sind bei der Generatorfeuerung nicht höher als bei der Planrostfeuerung, überdies sind die Kesselflächen nicht wie bei dieser der Strahlung des Brennstoffes auf dem Rost ausgesetzt; 5) die Berussung der Heizfläche und die Ablagerung von Russ und Flugasche in den Feuerzügen ist, weil die Verbrennung bei geringer Zuggeschwindigkeit

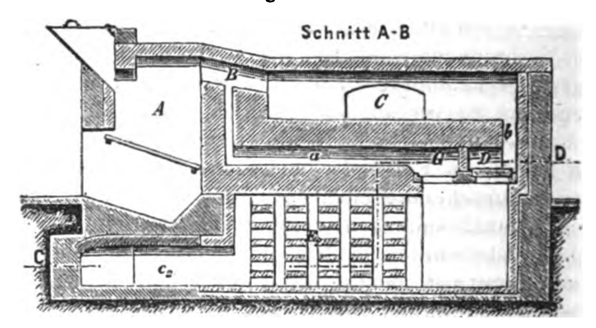
---

1) Nöggerath, Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 39 p. 361; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 386; Chem. Industrie 1879 Nr. 12 [illegible].

erfolgt, eine sehr viel kleinere (um das Neunfache) als bei der Planrostfeuerung. —

Albert Pütsch[1]) (in Berlin, Oranienstrasse 127) liess sich eine Regenerativfeuerung patentiren (D. R. P. Nr. 1034). Diese Feuerung beruht auf dem Regenerationsprincip, d. d. der Wiedergewinnung der in den Schornstein unbenutzt entweichenden Wärme mittelst aus feuerfesten Steinen gebildeter Regeneratoren. Sie ist nicht ausschliesslich Gasfeuerung, sondern es wird je nach Sachlage Gasbetrieb oder direkte Feuerung zur Anwendung gebracht. Als Beispiel der patentirten Feuerung ist auf beistehenden Holzschnitten (Fig. 108 und 109) ein Glühofen dargestellt, welcher bei natürlichem Luftzuge mit direkter Gasfeuerung arbeitet. Die Brenngase werden

Fig. 108.



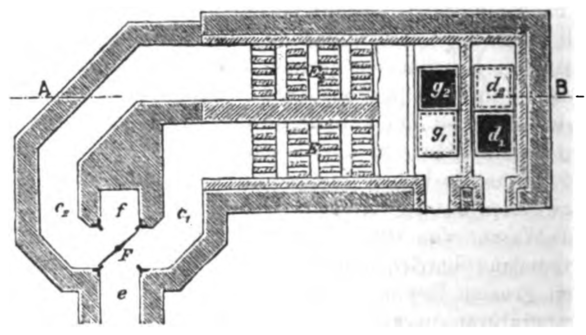


Fig. 109.

in dem dicht an den Ofen gebauten Generator A erzeugt und treten dann sofort in die Feuerbrücke B; hier treffen sie mit der aus dem Spalt a strömenden, stark vorgewärmten Luft zusammen, entzünden sich und streichen dann in Flammen über den Herd C. Die abziehenden

1) Albert Pütsch, Patentbeschreibung (der Redaktion zugesendet den 5. März 1878).

Feuergase gelangen durch den Spalt b nach der Steuerkammer D. Diese enthält zwei Oeffnungen d_1 und d_2, welche zu den beiden Regeneratoren E_1 und E_2 führen und abwechselnd durch einen aus feuerfestem Material hergestellten Schieber geöffnet und geschlossen werden können. Im beistehenden Grundrisse hält der Schieber die Oeffnung d_2 verschlossen, die abgehenden Feuergase ziehen daher durch die Oeffnung d_1 in den Regenerator E_1 und geben ihre Wärme auf ihrem Wege nach dem Schornsteinkanal e an die im Regenerator gitterförmig aufgestellten Steine ab, worauf sie durch den Kanal c_1 bei der aus dem Grundriss ersichtlichen Stellung der Luftklappe F in den Schornsteinkanal e gelangen. Inzwischen tritt atmosphärische Luft durch das mit einem Regulirschieber versehene Luftloch f auf die andere Seite der Luftklappe F und von dort in den Kanal c_2, durchstreicht den durch vorherigen Betrieb erhitzten Regenerator E_2 und verlässt denselben stark erwärmt durch die Oeffnung g_2, welche zu einer zweiten Steuerkammer G führt. Letztere ist der schon beschriebenen analog angelegt. Je nach Stellung ihres Schiebers correspondirt sie durch die Oeffnungen g_1 und g_2 abwechselnd mit einem der beiden Regeneratoren E_1 und E_2. Aus der Steuerkammer G tritt dann die heisse Luft in den zur Feuerbrücke B führenden Kanal a. Nach einer gewissen Zeit wird die Stellung der beiden Schieber sowie der Luftklappe gewechselt. Der Weg der Feuergase geht dann durch die jetzt freiliegende Oeffnung d_2 nach dem abgekühlten Regenerator E_2 und hierauf durch den Kanal c_2 nach dem Schornsteinkanal e, die durch das Luftloch einziehende atmosphärische Luft dagegen tritt durch Kanal c_1 in den heissen Regenerator E_1 und von dort durch die Oeffnung g_1 in die Steuerkammer G.

Für beide Fälle der Schieber- und Luftklappenstellung ist die Zugrichtung nur in den Regeneratoren und den Kanälen bis zur Luftklappe eine verschiedene; im Ofen selbst bleibt sie unverändert. Will man bei der direkten Gasfeuerung die vorgewärmte Luft nicht allein zur Verbrennung der Gase, sondern auch zu ihrer Erzeugung benutzen, so ist ein Theil derselben unter den Rost zu leiten. Dasselbe ergiebt sich für gewöhnliche Rostfeuerungen, bei denen überhaupt der in die Feuerbrücke einmündende Schlitz a fortfällt. In diesen Fällen werden, wenn nöthig, gekühlte oder aus feuerbeständigem Material hergestellte Roste verwendet und wird selbstredend der Aschenfall nach vorn durch eine gut schliessende Thür verschlossen. Dasselbe tritt ein, wenn mit Unterwind gearbeitet wird. Statt durch die Schieber kann auch die Steuerung zwischen Ofen und Regeneratoren durch gekühlte resp. ungekühlte, aus Eisen construirte Ventile bewirkt werden, für welche ebenfalls der gesetzliche Patentschutz bereits nachgesucht worden ist. Die Form des Herdes unterliegt bei der vorliegenden Regenerativ-Feuerung keinerlei Beschränkung. Da die Flammenrichtung stets unverändert dieselbe ist, kann der Herd C ebenso gut durch einen Schmelz- oder Glühraum als durch die Züge eines Muffelofens oder Dampfkessels gebildet werden. Erfahrungsmässig kann man selbst mit geringerem

Brennmaterial einen hohen Heizeffekt erzielen, sobald nur die zur Verwendung kommende Verbrennungsluft eine genügend hohe Temperatur besitzt. Diese letztere Bedingung wird aber durch dies System in der denkbar vollkommensten Weise erfüllt, und eignet sich daher dasselbe selbst für solche Brennmaterialien, welche sonst nur schwierig zu verwenden sind, wie Sägespäne, Torfmüll, Staubkohle, feuchtes Holz etc.

Die Vorzüge seiner Feuerung sucht der Patentträger in Folgendem: 1) Verwendung eines jeden Brennmaterials und zwar je nach Sachlage in gewöhnlicher Rostfeuerung oder in Gasfeuerung. 2) Constante Flammenrichtung, wichtig für Oefen mit dahinter liegenden Abdampfpfannen, Dampfkesseln etc. 3) Beibehaltung der in der Praxis erprobten Ofenformen, da, wie aus der Skizze ersichtlich, die Abweichungen von den üblichen Ofensystemen nicht im Heerde sondern hinter demselben liegen. 4) Hohe Ausnutzung und Wiedergewinnung der Wärme durch Vermeidung von Brennmaterialverlust dadurch, dass bei dem dicht angebauten Gasgenerator Theerdämpfe etc. sich nicht condensiren und die dem Gase innewohnende Wärme erhalten bleibt (im Gegensatz zu der Regenerativ-Gasfeuerung von Siemens), sowie durch Benutzung von Regeneratoren zur Wiedergewinnung der Wärme (im Gegensatz zu Nehse, Bicheroux, Boëtius[1]) etc., welche nur auf unvollkommene Weise die Luft vorwärmen). 5) Leichte Umwandlung jeder beliebigen, vorhandenen Feuerung in die neue Regenerativfeuerung, und zwar durch Anbringung zweier Regeneratoren, wozu in den meisten Fällen der nöthige Raum unter dem Heerde gefunden wird. 6) Geringer erforderlicher Raum. Derselbe ist nicht grösser als für Oefen mit direkter Feuerung. 7) Geringe Anlagekosten, welche sich nur unerheblich höher stellen als für Oefen mit direkter Feuerung. 8) Leichte Bedienung und Handhabung. 9) Leichte Zugänglichkeit zu den Regeneratoren. Die neue Feuerung eignet sich besonders für Schweiss-, Puddel- und Glühöfen jeder Art, auch solche, hinter welchen noch Dampfkessel liegen, Temperöfen für schmiedbaren Guss, für Kupfer-, Messing- und Zinkschmelzöfen, Oefen für Glasfabrikation und der Emaillefabrikation, Oefen der chemischen Industrie, auch solche, bei welchen Abdampfpfannen durch abziehende Feuergase geheizt werden, Gasretorten- und Muffelöfen, Ziegel-, Thon- und Cementbrennöfen, Dampfkessel etc. etc.; sie ist überhaupt in allen den Fällen anwendbar, in welchen Wärme unbenutzt in den Schornstein entweicht. —

Eine ausführliche Arbeit über die Generatorgasöfen und deren Anwendung in der Industrie veröffentlichte Josef Khern[2]). — Die *Berg- und hüttenmännische Zeitung*[3]) bringt eine durch Abbildungen illustrirte Beschreibung der Gasgeneratoren mit getrennter Ent- und Vergasung von Juckes, Price, Minary, Gröbe-

1) Jahresbericht 1876 p. 1118 und 1124.

2) Josef Khern, Hübner's Zeitschrift f. Paraffin- und Mineralöl-Industrie 1879 Nr. 9 p. 43; 11 p. 51.

3) Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 37 p. 328.

Lürmann. — H. C. Carver[1]) (in Llandidloes, Wales) construirte eine mechanische Kesselfeuerung. — Einrichtung an Retortenöfen zur Führung der Heizgase liess sich H. Langner[2]) (in Göppersdorf bei Steinkirche, Schlesien) patentiren (D. R. P. Nr. 5726). Diese Einrichtung besteht darin, dass der Brennstoff als Gas in den Retortenofen so geleitet wird, dass die Flamme an dem einen Ende einer jeden Retorte entsteht und dieselbe, oder sobald mehrere Retorten in einem Ofen angeordnet sind, sämmtliche Retorten umspült, derart, dass sie (parallel den Retorten) dem andern Ende zuströmt. Bei der bisherigen Gasfeuerung liegender Retorten entwickelt sich die Flamme immer unterhalb der Retorten, wobei eine mächtige Gasflamme auf- und abwärts geleitet wird. Die Luft tritt hier durch einen Kanal im Mauerwerk, wo sie sich erhitzt und trifft das Gas, welches durch kleine Ausströmungsöffnungen austritt, an dem einen Ende der Retorten, während am andern Ende die Verbrennungsprodukte sich in einem Kanal sammeln, der sie dem Schornstein zuführt. — Ehrhardt[3]) bespricht die Bedingungen, welche bei Anlagen von Kesselheizungen bei Verwendung von Brennstoffabfällen zu erfüllen sind, und giebt die Skizze einer von ihm construirten, solchen Anforderungen entsprechenden Kesselanlage. Der Feuerherd ist ein sehr geräumiger und mit grossen, feinspaltigen Rosten versehen; der Kessel setzt sich aus zwei übereinander liegenden und mit einander verbundenen, horizontalen Cylindern zusammen. Der Herd schiebt sich zwischen beide ein, und befinden sich jenseits der Feuerbrücke, parallel zu dieser, vertikale, abwechselnd von oben und von unten ausgemauerte Scheidewände, so dass die vom Herd kommenden Verbrennungsgase genöthigt sind, im Zickzack auf- und niederzusteigen, den unteren ganz mit Wasser gefüllten Cylinder vollständig, und zwar immer nahezu rechtwinklig, zur Länge zu umziehen, wobei denn auch der obere in seiner untern, vom Wasser bespülten Hälfte von den Feuergasen getroffen wird. Der Verf. empfiehlt noch zum Schluss die Ten-Brink'sche Verbrennungsweise[4]) als besonders zur Verbrennung von Schlamm und geringwerthigem Brennmaterial geeignet. — B. Kosmann[5]) zeigt in einer eingehenden Arbeit über die Einwirkung der Koksschlacken auf feuerfeste Steine auf die Wichtigkeit der genauen Kenntniss der Zusammensetzung der aus dem verwendeten Brennmaterial entstandenen Schlacken hin und hebt hervor, wie hiernach im einzelnen Falle sich die Mischung der zum Aufbau der Feuerung zu verwendenden Chamottesteine zu bemessen habe. Die

---

1) H. C. Carver, Dingl. Journ. 232 p. 106.

2) H. Langner, Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 296.

3) Ehrhardt, Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1879 p. 193; Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 296.

4) Jahresbericht 1877 p. 1109.

5) B. Kosmann, Journ. f. Gasbeleuchtung 1879 p. 583; Chem. Industrie 1879 Nr. 12 p. 436.

mitgetheilten Analysen verschiedener in einem Koksgenerator erzeugten Schlacken lassen die gegenseitige Einwirkung zwischen der Asche des Brennmaterials und Ofenmaterial recht deutlich hervortreten; namentlich sei ersichtlich, wie das in der Asche enthaltene Eisenoxyd durch die glühenden Ofengase zu Eisen reducirt, das Calcium und Magnesium der Asche verflüchtigt oder verstäubt wird, und somit durch Entfernung dieser basischen Bestandtheile und durch Kieselsäureaufnahme aus der Chamottemasse aus einer basischen Asche schliesslich eine saure, streng flüssige Schlacke sich bilde. —

C. Linde[1]) macht eingehende Mittheilungen über Verdampfungsversuche und die Ermittelung des absoluten Heizwerthes. Zunächst bespricht er die Schwierigkeiten, welche sich einer genauen Bestimmung des in einem Kessel verdampften Wasserquantums entgegenstellen und zeigt, wie die Ermittelung des vom Kesseldampf mechanisch mit fortgerissenen Wasserquantums unter scheinbar correkten Versuchsbedingungen durchaus fehlerhaft werden kann, insofern, dass das von dem Hauptdampfrohr in der Regel rechtwinklig abgezweigte, nach dem Condensationsapparat hinführende Ableitungsrohr merkwürdiger Weise diesem nur vollkommen trocknen Dampf zuführt, was der Verf. auf den Umstand zurückführt, dass die im Dampfstrom des Hauptrohrs suspendirten Wassertröpfchen, ihrem Beharrungsvermögen folgend, in ihrer ursprünglichen Richtung sich weiterbewegen, keineswegs aber nach dem sehr viel engern Zweigrohr, in welches der Dampf nur mit völliger Aufgabe seiner Bewegungsgeschwindigkeit eintreten kann, rechtwinklig umbiegen. Dieser Fehler kann zwar durch Umbiegung des Zweigrohrs in der Richtung des Hauptrohrs beseitigt werden, doch werden auch hier nur richtige Resultate zu erwarten sein, wenn die beiden Rohrquerschnitte zu einander in demselben Verhältnisse stehen, wie die in ihnen strömenden Dampfmengen, eine Bedingung, deren sichere Erfüllung immerhin Schwierigkeiten hat. Er wendet sich dann weiter zur Erörterung der für die Ermittelung des absoluten Heizwerthes von Scheurer-Kestner[2]) befolgten Methoden, die nach seinem Dafürhalten keinen über 10 Proc. des wahren Werthes hinausgehenden Genauigkeitsgrad beanspruchen können. Als Quellen für die Verluste der absoluten Heizkraft bezeichnet er die in den Verbrennungsrückständen der Asche bleibende Wärme, die unvollkommene Verbrennung und die nach dem Schornstein durch die Feuergase abgeführten Wärmemengen. Zu ihrer Ermittelung wäre die Temperatur, die Zusammensetzung und die in der Zeiteinheit abziehende Menge dieser Gase zu bestimmen. Besondere Schwierigkeiten bietet die letztere, da weder die anemometrischen Messungen, noch auch die aus der Gasanalyse abgeleiteten Werthe hinlänglich sicher sind. Es lässt sich dagegen bei guten Dampfkessel-

1) C. Linde, Deutsche Industriezeit. 1878 p. 444; Chem. Industrie 1879 Nr. 1 p. 15 (vergl. Jahresbericht 1876 p. 1188).

2) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 804; 1870 p. 807; 1871 p. 925.

anlagen dieser Werth, d. h. also die den Ofen durchziehende Luftmenge und selbst auch die Anfangstemperatur der Feuergase nach folgendem indirekten Verfahren sicher bestimmen. Bezeichnet man die Temperatur der mit der Heizfläche des Kessels in Contakt stehenden Feuergase mit t_1, die Temperatur der zum Vorwärmer übertretenden Gase mit t_2 und die Temperatur der Gase bei ihrem Eintritt in den Schornstein mit t_3, berechnet dann ferner aus der Ein- und Austrittstemperatur des den Vorwärmer durchströmenden Wassers die in dieses übergetretene Wärmemenge W_2, und so auch aus der Temperatur des in den Dampfkessel selbst eintretenden Wassers und aus der Temperatur des austretenden Dampfes, die in den Kessel übergegangene Wärmemenge W_1, so besteht unter der Voraussetzung, dass die specifische Wärme der Heizgase bei den in Frage kommenden Temperaturen dieselbe bleibt, zwischen diesen Grössen folgende Beziehung:

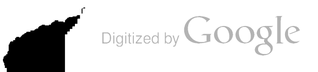
$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{t_1 - t_2}{t_2 - t_3}.$$

Da nun die Werthe t_2 und t_3 mit Hülfe von Quecksilberthermometern leicht zu ermitteln sind, so ist der einzige in dieser Gleichung unbestimmte Werth, d. h. die Temperatur t_3 der Heizgase, mit Hülfe dieses Ausdrucks leicht zu bestimmen. Zur Berechnung der den Ofen durchziehenden Luftmengen L führt unter Berücksichtigung der specifischen Wärme der Heizgase c folgender, keiner weiteren Ableitung bedürfender Ausdruck:

$$W_2 = cL(t_3 - t_2).$$

Als vierte Verlustquelle endlich werden noch kurz die durch Strahlung und Leitung herbeigeführten Verluste erwähnt. In wie weit nun aber jede einzelne dieser Verlustursachen an den bei einem gegebenen Feuer beobachteten Gesammtverlust theilnimmt, ist bei der gegenwärtigen Kenntniss von den Funktionen unserer Feuerungsanlagen nie im allgemeinen, sondern nur auf Grund für den bestimmten Fall angepasster Versuche zu entscheiden, und Linde dringt am Schluss seiner Abhandlung darauf, durch derartige, freilich nur im Laboratorium durchführbare Versuche die Basis zu schaffen, von welcher aus es erst möglich wird, die Wärmeverwendung an den verschiedenen Kesselanlagen mit grösserer Richtigkeit zu bestimmen. — A. Hartmann[1]) empfiehlt folgende Halbgasfeuerung für Dampfkessel als auch für periodischen Betrieb geeignet. Einem unter 50° gegen den Horizont geneigten Rost, welcher aus einer grösseren Anzahl jalousieladenartig übereinander gelegter Rostblättchen gebildet wird, schliesst sich am unteren Ende ein kurzer Planrost an, und unmittelbar hinter diesem steigt die Feuerbrücke steil auf. Durch verschliessbare Füllöffnungen erfolgt von oben her die Beschickung dieses Rostes, und zwar bis zu einer Schichthöhe von 15—20 Centim.

1) A. Hartmann, Zeitschrift des Verbandes des Damp[...] wachungs-Vereins 1879 p. 59; Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. [...]



auf dem geneigten und 25—40 Centim. auf dem Planrost. Ueber diesen Rost erheben sich zwei einander parallele, im Abstande von 15 Centim. sich umschliessende Gewölbe, von denen das untere aus Steinen gebildet ist, die von je drei, etwa 7 Millim. weiten Oeffnungen durchsetzt sind, so dass, wenn nun Luft von vornher in den Zwischenraum dieser Gewölbe eintritt, diese nur stark erwärmt, durch besagte Oeffnungen nach dem Herdraum zugelangt, woselbst sie, wenn auch nur in der theoretischen Menge vorhanden, eine vollkommene Verbrennung der vom Rost aufsteigenden Gase bewirkt. Gleichzeitig aber wirkt die Luft kühlend, sowie auch schützend auf das von ihr durchzogene Herdgewölbe ein. —

In einer ausführlichen und eingehenden Erörterung über Treppen- und Planroste, führt Weinlig[1]) des Näheren die Bedingungen aus, unter denen Treppenroste gegen Planroste den Vorzug verdienen und erörtert dann unter Hinweis auf construktive Skizzen die auf Grund seiner Erfahrungen ausgemittelten vortheilhaftesten Formen der Treppenroste für Braunkohlen und für Steinkohlen. Insbesondere empfiehlt sich deren Anwendung da, wo voluminöses Brennmaterial mit niederer Anfangsverbrennungstemperatur in kleinstückigem Zustand zur Verfügung steht. Die Beschickung des Treppenrostes ist am zweckmässigsten und zwar in continuirlich erfolgender Weise zu bewirken mit Hülfe eines vor der dachförmig abgeschrägten Stirnwand des Ofens angebrachten trichterförmigen Rumpfes, dessen hintere Fläche, die der Ofenstirnwand aufliegt, als beweglicher Schieber construirt ist, so dass man durch die Stellung dieses Schiebers im Stande ist, die für den angewandten Brennstoff passendste Schütthöhe auf dem Rost zu reguliren. Dabei wird die Neigung der Treppenebene gegen den Horizont etwas geringer gewählt, als dem natürlichen Böschungswinkel des Brennstoffs entspricht und setzt sich das untere Ende der Treppe in einen kleinen, horizontalen, bis zur Feuerbrücke hinreichenden Rost fort; es sammeln sich auf ihm vorzüglich die grösseren, über die Treppenebene herabrollenden Stücke an. Vom Fülltrichter ab bis etwa zum untern Drittel der Treppe wölbt sich kanalartig mit nur sehr geringer Erweiterung der Beschickungs- und Verkokungsraum. Von da ab bis über die Feuerbrücke weg steigt das Gewölbe bauchig sich erweiternd auf und stellt in diesem Theile den eigentlichen Herdraum dar. Feuerbrücke und Gewölbe sollen aus möglichst grossen Chamottequadern hergestellt werden. Handelt es sich darum, Steinkohlen auf dem Treppenrost zu verbrennen, so hat man nach dem Vorgange von Rabethge & v. Ehrenstein den einzelnen Treppenstäben gleichfalls eine nach abwärts gerichtete Neigung zu geben; damit die

1) Weinlig, Zeitschrift des Verbandes des Dampfkesselüberwachungs-Vereins 1879 p. 15; Chem. Industrie 1879 Nr. 3 p. 96; Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 14 p. 232; 15 p. 245.

adhärirende und fliessende Schlacke nach abwärts sich bewegt. Ferner macht die Treppenebene entsprechend dem Schüttkegel der Steinkohlen nicht wie bei den Braunkohlen 30° sondern 50° mit der horizontalen; der Herdraum ist wegen der bei Steinkohlen sehr hohen Temperatur ziemlich weit zu construiren und sind aus diesem Grunde auch die Wangen von der Chamottewand längs der Rostlinie etwa 70 Millim. abzusetzen. Man bringt dort eine leicht zu ersetzende Chamotteplatte an. Am Fusse der Treppe befindet sich nach aussen ein kleiner Wassertümpel, der in Folge der Bestrahlung durch den Rost genügend Dampf entwickelt, um die Rostplatten soweit abzukühlen, dass dieselben gegen Zerstörung geschützt sind. Ausserdem findet sich beim Steinkohlentreppenrost dicht hinter dem Fülltrichter eine durch das Gewölbe in den Herd einführende Oeffnung; dies gestattet, ähnlich wie beim Tenbrink'schen Rost auch jenseits der Rostfläche noch Luft in den Herdraum eintreten zu lassen. Bezüglich der Betriebseinzelheiten, welche mit den beiden kurz skizzirten Treppenrosten bei Braunkohlen- und Steinkohlenfeuerungen erzielt sind, möge auf die vorzügliche und im hohen Grade lesenswerthe Experimentalarbeit selbst verwiesen sein. —

Wackernie[1]) ersann einen beweglichen Rost. Bei allen Feuerungsanlagen ist die vollständige Ausnutzung des Brennmaterials wesentlich von der Luftzuführung zu demselben durch den Feuerrost hindurch abhängig. Sind die Roste durch die bei der Verbrennung entstehenden Schlacken oder verglasten Aschenrückstände verstopft, so wird das Hindurchstreichen der Luft durch die Rostspalten erschwert, die Oxydirung der glühenden Masse verlangsamt und die Wirksamkeit der Feuerung schliesslich aufgehoben. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, sind die Heizer genöthigt, die Feuerthüren zu öffnen und mittelst eines Feuerhakens die auf den Roststäben festgebrannten Schlacken abzustossen. Diese Arbeit ist äusserst mühsam und wird ausserdem je nach der vom Heizer hierfür bewiesenen Geschicklichkeit oder Sorgfalt mehr oder weniger gut ausgeführt. Der neue Schüttelrost löst dieses wichtige Problem in vollständiger Weise. Durch diese Einrichtung werden alle durch schlechte Wartung der Dampfkesselfeuerungen auftretenden Uebelstände oder Zufälle beseitigt. Der Schüttelrost wird aus zwei, gegen einander wirkenden, beweglichen Systemen, einerseits der paarigen und anderseits der unpaarigen Roststäbe gebildet, welche letztere an dem einen Ende befestigt sind, während das andere beweglich ist. Die Bewegung, welche man den Stäben ertheilen kann, ist eine solche, dass alle paarigen sich zusammen an dem einen Ende herabsenken, während die unpaarigen an dem entgegengesetzten Ende sich in die Höhe richten und umgekehrt. Das

---

1) Wackernie, Journ. des fabric. de sucre 1879 Nr. 22; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 17 p. 257.



bewegliche Ende der Roststäbe wird durch zwei senkrechte Stangen getragen. Dieselben werden nach oben durch ein Gelenk mit einer gemeinschaftlichen Axe verbunden, welche durch an der untern Seite der Stäbe, nahe an den Enden derselben befestigte Zapfen hindurchgeht; nach unten sind diese Stangen an kleinen Axen befestigt, welche sich mit den Enden zweier gegossenen Winkeleisen verbinden. Diese letztern selbst werden durch eine horizontale eiserne Welle getragen, welche mit ihnen zusammen ein Stück bildet und in ihren gusseisernen, an den Seitenwänden des Aschenraumes befestigten Trägern drehbar ist. Um die Roststäbe in Bewegung zu setzen, genügt es, einen beim Stande des Heizers angebrachten Hebel anzuziehen. Diese Bewegung ist mehr oder weniger scheerenartig und hinreichend, alle in der Bildung begriffenen Ansätze zu zerbrechen und den Rost frei zu erhalten. Die Ausführung dieser Manipulation ist sehr leicht, wenig anstrengend und vollzieht sich bei geschlossen bleibendem Feuerraum. Der Dienst des Heizers gestaltet sich weit weniger beschwerlich, und ausserdem kann man mit Kohlen von geringerer Qualität heizen, welche einen starken Zug erfordern, wodurch eine fernerweite Ersparniss erzielt wird. — E. Neubolds[1]) versieht die Roststäbe an ihren beiden Seitenflächen mit kammartig vorspringenden Rippen, und zwar so, dass die Rippen des einen in die entsprechenden Lücken, die zwischen den Rippen des benachbarten Stabes bleiben, eingreifen. Es sollen dadurch die Stäbe gegen Ueberhitzung geschützt und auch ein grösseres Luftquantum dem Brennstoff zugeführt werden. — W. Olschewsky[2]) führt in seiner Wechselfeuerung mit Rauchverzehrung das der vorbeschriebenen Einrichtung zu Grunde liegende Princip consequenter noch in der Weise durch, dass er die rechte und linke Rosthälfte vollkommen von einander trennt, und zwar so, dass an jede derselben sich ein bis zum Kamin führendes besonderes Zugsystem anschliesst. Doch kann durch ein passendes Ventil jedes einzelne von dem Kamin abgeschlossen und mit dem andern so in Verbindung gesetzt werden, dass die von der einen Rosthälfte kommenden Rauchgase statt in den Kamin überzutreten, in den zuvor geschlossenen Aschenfall der 2. Rosthälfte überströmen; dort sind sie genöthigt durch den Rost und die auf diesem liegende Koksschicht aufzusteigen und vollkommen zu verbrennen. Sie ziehen dann durch das an diese Rostfläche sich anschliessende Kanalsystem nach dem Kamin ab. Bei einer nun folgenden neuen Beschickung der 2. Rosthälfte wird deren Endkanal ausser unmittelbarer Verbindung mit dem Kamin gesetzt, so dass deren Rauchgase nun in den Aschenfall der 1. Rosthälfte eintreten, die dann als Rauchverbrenner für diese Gase

---

1) E. Neubolds, Deutsche Polyt. Zeit. 1879 p. 498; Chem. Industrie 1880 Nr. 2 p. 70.

2) W. Olschewsky, Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 36 p. 288; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 486; Chem. Industrie 1880 Nr. 2 p. 70.

funktionirt, wie zuvor die 2. für die Rauchgase der 1. Rosthälfte. Der Verf. beabsichtigt damit zugleich auch die erforderliche Verbrennungsluft auf die theoretische Menge herabzubringen. — Haseloff[1]) hebt die Vorzüge des von ihm construirten Schüttelkipprostes hervor. — Einen verbesserten Rauchverzehrer, genannt Kapnophthor, construirte W. Wotruba[2]). — Eine Feuerung gleicher Tendenz F. Ringhoffer[3]) (in Prag). — Louis Schultz[4]) (in Meissen) construirte eine rauchverzehrende Feuerungseinrichtung (D. R. P. Nr. 408). Aehnlich wie bei E. Langen u. A. wird das frische Brennmaterial unter das bereits in Verbrennung befindliche mittelst einer Schnecke gebracht und das Oeffnen der Feuerthüren auf das Minimum beschränkt. —

Ferd. Fischer[5]) stellte die Methoden und Apparate zur Bestimmung des Brennwerthes der Heizmaterialien kritisch zusammen. — Truhlsen[6]) veröffentlichte eine Untersuchung über Heizwerthe verschiedener Steinkohlen. Es werden darin die Resultate mitgetheilt über Kohlen aus Oberschlesien, South-Yorkshire, Westfalen und Niederschlesien. Letztere beiden Sorten geben in Folge der bei ihrer Verbrennung stattfindenden stärkeren Schlackenbildung bei dem gewöhnlichen Betriebe keinen wesentlich höhern Effekt als die oberschlesische Kohle. — Feller[7]) verweist in einer Versammlung des Bezirksvereins deutscher Ingenieure an der niederen Ruhr auf die zur ungefähren Beurtheilung des Heizwerthes der Steinkohlen von Gruner[8]) empfohlenen Immediatanalysen. Es soll darnach eine abgewogene Menge fein pulverisirter Kohle in einem bedeckten Tiegel ganz allmälig zur Rothglut gebracht werden; die unter Luftabschluss erkalteten Koks werden gewogen, verascht und die Asche ebenfalls gewogen. Man kann dann annähernd richtig schliessen, dass je geringer der Gasverlust, um so grösser der Heizwerth der Kohle. — C. Voit[9]) (in München) publicirte eine Zusammenstellung der Ergebnisse einer Anzahl älterer Arbeiten über

1) Haseloff, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 II Nr. 20/22 p. 377.

2) W. Wotruba, Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 III Nr. 6 p. 440.

3) F. Ringhoffer, Organ des Central-Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der Oesterr.-Ungar. Monarchie, redig. von Otto Kohlrausch 1879 Nr. 8/9 p. 688.

4) Louis Schultz, Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie, herausgeg. von C. Scheibler 1879 III Nr. 11 p. 161; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen, redig. von M. Nevole 1879 IV Nr. 1 p. 19.

5) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. 234 p. 390.

6) Truhlsen, Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1879 Nr. 11; Berg- und hüttenm. Zeit. 1879 Nr. 17 p. 147.

7) Feller, Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1878 p. 124; Chem. Industrie 1878 Nr. 5 p. 171.

8) Annal. d. Mines (5) II p. 511.

9) C. Voit, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1878 p. 108.

den Heizwerth von Brennstoffen (aus den Jahren 1847 bis 1876). —

Ferd. Fischer[1]) bringt einen historischen Ueberblick über die Ausführung von Heizversuchen im Dampfkesselbetriebe (von Smeaton — 1772 — an bis auf die neueste Zeit). — Zu dieser Arbeit macht A. Weinhold[2]) (in Chemnitz) kritische Bemerkungen. — Kobus[3]) führte Verdampfungsversuche mit Piesberger Kohlen in einem in der Nähe von Osnabrück gelegenen Kohlenlager aus. Sie ergaben als Durchschnittsresultat der Befeuerung von 21 verschieden ausgeführten Dampfkesseln, dass durch 110,300 Kilogrm. Kohle, 640,875 Kilogrm. Wasser von der Durchschnittstemperatur 11,9 ° bei einem Dampfdruck von 3,45 Atm. zur Verdampfung gebracht wurden. Man erzielte also mit 1 Kilogrm. Kohle 5,81 Kilogrm. Dampf von der angegebenen Spannung. Die abziehenden Kamingase variirten in ihrer Temperatur von 180—300°. Im Anschluss hieran macht Ferd. Fischer auf die Nothwendigkeit einer systematischen Untersuchung der abziehenden Verbrennungsgase aufmerksam, weil nur hierdurch Undichtigkeiten des Mauerwerks, die in Folge der aspirirten Luft ganz erhebliche Wärmeverluste verursachten, frühzeitig und sicher zu entdecken sind. — T. Muenter[4]) theilt die Ergebnisse seiner Verdampfungsversuche mit verschiedenen Kohlensorten mit. Die Versuche wurden an Doppelkesseln, bestehend aus Ober- und Unterkessel mit vorliegender Zwischenfeuerung, ausgeführt. Die Feuerung erfolgte auf zwei nebeneinanderliegenden, durch eine Zunge getrennten überwölbten Planrosten, und die Verdampfung durch das offene Mannloch der Kessel. Die Fuchstemperatur betrug durchschnittlich 250° und doch fiel die Verdampfungskraft der untersuchten Kohlen im Gegensatz zu den sonst gewonnenen Daten auffallend gering aus. So verdampfte beispielsweise 1 Kilogrm. Ruhrkohle (Grube Ringeltaube) nur 5,04 Kilogrm. Wasser und 1 Kilogrm. Ruhrkohle (Louisenthal) 5,215 Kilogrm. Da, wie es scheint, die angestellten Versuche mit Umsicht und Sorgfalt durchgeführt wurden, so könnte man geneigt sein, die gefundenen geringen Verdampfungswerthe auf Rechnung des Umstandes zu schreiben, dass bei der getroffenen Versuchsanordnung sicher vollkommen trockener Dampf aus dem offenen Mannloch austreten musste, eine Bedingung, die kaum zu erfüllen ist, wenn, wie dies bei den meisten der bisher in dieser Richtung angestellten Versuchen geschah, hochgespannter Dampf durch enge Röhren den Kessel verlässt. —

---

1) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. 232 p. 237 und 336; Industrie-Blätter 1879 Nr. 40 p. 364; 41 p. 366; 42 p. 369.

2) A. Weinhold, Dingl. Journ. 233 p. 343.

3) Kobus, Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1879 p. 197; Chem. Industrie 1879 Nr. 8 p. 297.

4) T. Muenter, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1878 p. 1; Chem. Industrie 1878 Nr. 2 p. 60.

Ferd. Fischer[1]) bespricht das Thema der Ausnutzung der Heizmaterialien durch die Zimmeröfen. Diese Oefen haben, wie man weiss, die Aufgabe, auf eine möglichst billige und wenig beschwerliche Weise die Temperatur der Zimmer je nach Gewohnheit und Liebhaberei auf 15—20° zu bringen und zu erhalten. Um zunächst die erforderliche Wärme zu erzeugen, habe man zu berücksichtigen, dass zu einer vollständigen Verbindung nicht nur eine hinreichende Menge atmosphärischer Luft, sondern dass auch eine genügend hohe Temperatur nöthig ist. Diese Bedingungen für eine möglichst vollständige Wärmeentwicklung werden in unseren Stubenöfen meist nur sehr unvollkommen erreicht. Weitaus in den meisten Fällen werden die Kohlen in gewissen Zeiträumen auf das mehr oder weniger niedergebrannte Feuer geworfen. Durch die Wärme entwickelt sich eine grosse Menge Leuchtgas, zu deren völliger Verbrennung in einigen wenigen Fällen die zugeführte Luft nicht ausreicht, so dass Kohlenoxyd, auch wol Kohlenwasserstoffe, namentlich aber ausgeschiedener Kohlenstoff, Russ, entweichen. Andererseits wird zum Erwärmen der Kohle und zur Entwickelung des Leuchtgases Wärme verbraucht und dadurch das Gasgemenge theilweise unter die Entzündungstemperatur abgekühlt, die Rauchgase enthalten wieder Russ, oft auch Kohlenoxyd und andere brennbare Gase. Dies tritt um so leichter ein, als unmittelbar vorher durch die theilweise blossgelegten Rostspalten und während des Schürens durch die Thür grosse Mengen Luft eintreten und den Feuerraum abkühlen. Die Leuchtgasentwickelung lässt allmälig nach, die Temperatur erhöht sich, die Rauchbildung hört auf und die zurückbleibenden Koks verbrennen ohne Flamme. Besser stellen sich in dieser Beziehung die Füllöfen, in denen die Kohlen von oben herabbrennen, da hier das gebildete Leuchtgas mit Luft gemischt durch eine Schicht glühender Kohlen streichen muss, so dass in Folge dessen meist eine völlige Verbrennung erzielt wird, falls es nicht etwa an Sauerstoff mangelt. In gleicher Weise wie Steinkohle geben Braunkohle, Torf und Holz erst Leuchtgas, dann ohne Flamme brennende Kohle. Immer aber erschwert jede zu starke Abkühlung des Feuerraumes die vollständige Verbrennung, begünstigt daher die Rauchbildung. Abgesehen von dem unmittelbaren Wärmeverlust wird durch die Russablagerung in den Zügen die Uebertragung der Wärme von den Feuergasen auf die Zimmerluft wesentlich erschwert, der Wärmeverlust durch die Rauchgase somit vergrössert. Die glühenden Kohlen sollten demnach die Eisenflächen des Ofens nicht unmittelbar berühren, sondern durch eine Schicht feuerfester Steine davon getrennt und dadurch vor zu starker Abkühlung geschützt sein. Dass diese Abkühlung und damit Rauchbildung durch die Unsitte des Nässens der Kohlen wesentlich begünstigt wird, liegt auf der Hand. Unvollständige Verbrennung in Folge von Luftmangel dürfte bei den gewöhnlichen Oefen kaum vorkommen;

---

1) Ferd. Fischer, Dingl. Journ. 233 p. 133; Thonindustrie-Zeit. 1879 Nr. 31 p. 285; 32 p. 291; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 32 p. 256; 33 p. 266.

im Gegentheil lassen dieselben durchweg zu viel Luft eintreten, wodurch das Gasgemisch, namentlich die an Kohlenstoff reicheren Bestandtheile desselben, oft unter die Entzündungstemperatur abgekühlt wird und daher unverbrannt entweicht. Bei einigen Oefen ist der Wärmeverlust erheblich, welcher dadurch veranlasst wird, dass Kohlenstückchen unverbrannt durch den Rost fallen und Koks auf dem Rost in Folge zu grosser Abkühlung nicht völlig ausbrennt. In solchen Fällen empfiehlt es sich, das durch die Rostspalten gefallene Gemisch gegen das Ende des Heizens auf die in noch mässiger Glut befindlichen Kohlenreste zu bringen. Durch die Aschendecke wird dann die Wärme derartig zusammengehalten und die Luftzufuhr gemässigt, dass die Kohlenreste fast völlig ausbrennen. Die durch vollständige Verbrennung erzielte Wärme soll aber im Zimmer bleiben und nicht mit den Rauchgasen in den Schornstein entweichen. Die Grösse dieses Verlustes festzustellen, war der Zweck der nachfolgenden Versuche. Aus dem Mittel der Analysen der Rauchgase eines Kachelofens mit eisernem Einsatze berechnet sich folgender Wärmeverlust:

		1 Kilo Kohle giebt		300 × spec. Wärme	Wärmeverlust
Kohlensäure	4,9	1,45 Cubikm.	2,86 Kilo	70,23	201 c
Sauerstoff	15,5	4,59 „	6,56 „	65,25	428 „
Stickstoff	79,6	23,56 „	29,61 „	73,14	2166 „
Schwefligsäure . .		—	0,03 „	46,59	2 „
Wasser		—	0,35 „	144,15	87 „
Wassergehalt der Luft		—	0,25 „		
			39,60 Kilo		2884 c

Trotzdem bei diesem Versuche das Feuer vorsichtiger geleitet wurde als sonst, entwichen demnach mit den Rauchgasen noch 40 Proc. des gesammten Brennwerthes (der theoretische Heizwerth der benutzten Kohle = 7200 Cal.). Bei der nächsten Versuchsreihe wurde, wie gewöhnlich, mit denselben westphälischen Kohlen gefeuert; die erhaltenen Mittelwerthe ergaben einen Verlust von 5645 Cal. Hier entwichen also fast 80 Proc. des gesammten Brennwerthes, was wol theilweise dem verstärkten Zuge zuzuschreiben ist. Dabei ist noch nicht der Verlust durch Russ und Kohlenoxyd berücksichtigt, der wol kaum mehr als 1 Proc. betragen kann, sowie für die unverbrannte Kohle. Da die Asche bis zur völligen Abkühlung im Aschenfalle bleibt, so wird durch die höhere Temperatur derselben kein Wärmeverlust herbeigeführt. Das Mittel der Analysen der Rauchgase bei der Feuerung in einem eisernen Regulirofen mit Piesberger Anthracit giebt dagegen nur einen Wärmeverlust von 15 Proc. des Gesammtbrennwerthes. Bei der zweiten Versuchsreihe mit Anthracit betrug der Wärmeverlust im Mittel 17 Proc. des Gesammtbrennwerthes; Kohlenoxyd war überall nicht nachweisbar. Welchen Einfluss das Oeffnen der Ofenthüren hat, zeigt folgende Versuchsreihe mit Koksfeuerung:

Zeit		Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Abzugsgase Temperatur	Bemerkungen
Uhr	Min.						
3	10	9,2	0	11,4	79,4	118°	Zug 1,5 Millim., Thüren geschlossen.
	20	9,6	0	10,9	79,5	132	Aschenfallthür geöffnet; Ofen mit Koks gefüllt.
	30	10,4	0	10,2	79,4	158	
	40	11,8	0	8,9	79,3	191	Zug 1,9 Millim.
	50	12,1	0	8,6	79,3	258	
4	—	12,7	0	8,0	79,3	312	Zug 2 Millim.

Diese letzte Analyse entspricht einem Wärmeverluste von etwa 17 Proc. Nun wurde die Thüre zum Aschenfalle wieder geschlossen:

Zeit		Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Abzugsgase Temperatur	Bemerkungen
Uhr	Min.						
4	15	12,8	0	7,8	79,4	241°	Lufttemperatur 9°.
	25	12,9	0	7,8	79,3	151	Koks nachgeworfen.
	35	13,0	0	7,6	79,4	140	
	45	12,8	0	8,0	79,2	122	Zug 1,7 Millim.

Die letzte Analyse entspricht einem Wärmeverluste von etwa 6 Proc. Jetzt wurde die Thüre zum Aschenfalle ganz, die Feuerthüre etwas geöffnet. In Folge der ungehinderten Luftzuführung wurde die Verbrennung sofort sehr lebhaft, die Temperatur der abziehenden Gase stieg rasch, so dass das Thermometer bald entfernt werden musste, während dem verstärkten Zuge entsprechend der Kohlensäuregehalt fiel, der Wärmeverlust aber derartig stieg, dass die letzte der folgenden Analysen etwa 40 Proc. des Brennwerthes entspricht.

Zeit		Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Rauchgase Temperatur	Bemerkungen
Uhr	Min.						
5	—	10,2	0	10,4	79,4	182°	Zug 2,5 Millim.
	10	9,0	0	11,6	79,4	247	
	20	8,4	0	12,3	79,3	344	
	30	7,1	0	13,7	79,2	über 360	Zug 4 Millim.

Diese Versuche, die inzwischen auch mit anderen Brennstoffen unter den verschiedensten Verhältnissen fortgesetzt werden, bestätigen, dass Kachelöfen für die Wärmeabgabe an die Zimmerluft viel ungünstiger sind, als Eisenöfen. In der That scheint es fast, als ob die Kachelöfen bestimmt wären, den Schornstein, nicht aber das Zimmer zu heizen, da die mit der Zimmerluft in Berührung kommenden Flächen unter Vermeidung scharfer Ecken und Unebenheiten sorgfältig mit einer Glasur versehen werden — alles Umstände, welche die Wärmeabgabe möglichst erschweren. Dem entsprechend gingen auch die Gase aus dem vorhin erwähnten Kachelofen, obgleich derselbe — abgesehen von dem eisernen Einsatze — etwa die sechsfache Heizfläche hat, mit durchweg 100° mehr in den Schornstein als aus dem kleinen eisernen Ofen, dessen Oberfläche vollständig mit kleinen vorspringenden Verzierungen bedeckt, für die Wärmeabgabe demnach sehr günstig ist. Der Wärmeverlust der Kachelöfen kann allerdings durch guten Verschluss der Thüren wesentlich gemindert werden; wegen der ungleichen Ausdehnung von Eisen und Thon ist aber ein völliger Verschluss wol kaum zu erreichen. Wird die Luftzufuhr bei dem mit Steinen ausgesetzten eisernen Ofen richtig durch gut schliessende Thüren gehandhabt, so halten sie die Wärme wol ebenso lange als die Kachelöfen: jedenfalls lassen sie weit weniger Wärme in den Schornstein gehen, als diese, sind daher überall da vorzuziehen, wo man Ursache hat, sparsam zu sein. —

Centralheizung von Stadttheilen[1]). Die in Amerika seit 1877 nach dem System von Birdsill-Holly und zwar zunächst in Lockport (N. Y.) gemachten Versuche, ganze Stadttheile mit einer Centraldampfheizung zu versehen, sind in den deutschen Ingenieurvereinen neuerdings wiederholt besprochen worden. So gab im Hannoverschen Ingenieurverein F. Bode einige Mittheilungen darüber, machte aber von vornherein darauf aufmerksam, dass die ihm vorliegenden Berichte durchaus nicht Anspruch auf grosse Zuverlässigkeit machen könnten, und die detaillirten Angaben daher mit Vorsicht aufzunehmen seien. Nach der „Südd. Bauztg.“ sind im Ganzen 210 Häuser in Lockport mittelst zweier Dampfkessel mit Dampf zur Erwärmung gespeist; der Dampfdruck in den Kesseln beträgt $2^1/_2$ Atm. Die Vertheilung des Dampfes findet durch ein 3 engl. Meilen (4,8 Kilom.) langes Rohrnetz statt, an allen Stellen soll gleicher Druck herrschen. Durch eine Vorrichtung ist es jedem Consumenten ermöglicht, seinen Dampfverbrauch zu reguliren, und es wird der letztere durch einen Dampfmesser direkt ablesbar gemacht. Von der Rohrleitung haben die ersten 180 Meter vom Kesselhause aus 103 Millim., die folgenden 420 Meter haben 76 Millim., die übrigen Rohre dagegen 65 Millim. im Durchmesser. Von diesen Hauptröhren zweigen sich in die Häuser führende Nebenleitungen von 38 und 20 Millim. ab. Condensationen von Dampf sollen angeblich

---

1) Deutsche Industriezeit. 1879 p. 457. (Vergl. ferner Dingl. Journ. 234 p. 276.)

in den Röhren nicht stattfinden, die Zuleitungsröhren sind mit einer dünnen Lage von Asbestpapier umhüllt, dann folgt russischer Filz und endlich Manilapapier. Das ganze Rohr liegt in einer Holzumkleidung, welche so weit ist, dass noch Luft sich zwischen Rohr und Holz befindet. Die Wärmeübertragung in den Wohnungen findet durch 25 Millim. weite Röhren, die kreisförmig oder in Doppelreihe angeordnet sind, mit einem Abfluss für Condensationswasser statt. Das letztere soll, weil 100° C. warm, in der Haushaltung mit Erfolg zu verwenden sein. Dass nebenher der Dampf auch zur Bewegung von Motoren wie auch zum Kochen und Waschen Verwendung finden kann, liegt auf der Hand. Die Gesellschaft legt die Leitung bis vor die Häuser, der Anschluss bleibt den Hauseigenthümern überlassen. Die Hauseinrichtung für 8 Zimmer kostet etwa 620 Mark, in grösseren Häusern bis zu 2140 Mark. Bisher trägt das ganze Unternehmen noch den Charakter eines Versuches, und man hat von den Hausbesitzern als Beitrag nur so viel gefordert, wie sie bei Ofenheizung verbraucht haben würden; trotzdem ist man dabei weit über die Betriebskosten hinaus gekommen. Dieselben bestehen in wenig mehr als den Auslagen für zwei Heizer und die Kohlen. Die Anlage ist bestritten worden mit 50,000 Dollar oder 210,000 Mark. H. Fischer glaubte gewichtige Zweifel in die näheren Angaben setzen zu müssen, besonders bei dem Vergleich mit den Anlagen im neuen Polytechnikum zu Hannover. Es sind in demselben vier grössere Kessel, die Hauptröhren 250 Millim. stark. Die Leitung dürfte Alles in Allem auch 4 Kilom. lang sein und es könnten bei der amerikanischen Anlage augenscheinlich nur sehr kleine Häuser in Betracht kommen. Im Aachener Ingenieurverein bemerkte Intze, dass ähnliche Versuche in anderen Städten Amerikas (Auburn und Buffalo) gemacht worden seien, und infolge der günstigen Urtheile über die erzielten Resultate in New-York eine Gesellschaft *(Holly Steam-Combination-Company)* mit einem Aktienkapital von 1 Million Dollar sich gebildet habe, um für die ganze Stadt eine Centraldampfheizung anzustreben. Man will New-York in fünf Sektionen theilen, deren jede 50 Dampfkessel erhalten soll. Nach den bisherigen Erfahrungen wird in Amerika angenommen, dass

	für	300	Meter Rohrlänge	40	Millim.	Durchmesser,
	„	900	„ „	80	„	„
	„	3000	„ „	160	„	„
und	„	6000	„ „	300	„	„

im Lichten vollständig ausreichen; ferner nimmt man an, dass ein kubischer Inhalt der Wohnhäuser von 30,000 Kubikm. immer einen Kessel von 1,5 Meter Durchmesser und 5 Meter Länge erfordert, und dass eine Grundfläche eines Stadttheils von 10 Quadratkm. durch eine Centralkesselanlage bequem bedient werden kann. Wenn auch die Berichte von Amerika vielleicht zu günstig für die Sache gehalten seien, so sei es doch dringend anzurathen, dem weitern Verlauf dieser neuesten Fortschritte mit Aufmerksamkeit zu folgen, um zur rechten Zeit die

Nutzanwendung derselben machen zu können. — R. O. Meyer[1]) (in Hamburg) construirte einen Heizapparat für Heisswasserheizung, P. M. Täubrich Nachfolger[2]) einen Ventilations-Mantelofen. — H. Fischer[3]) veröffentlichte eine eingehende Arbeit über die Regelung der Wärmeabgabe bei Dampföfen, einen wichtigen Beitrag zur Wärmetechnik bildend. — L. H. Hauber[4]) construirte ein (in den meisten Staaten patentirtes, auch D. R. P.) System einer regulirbaren und controlirbaren Centralluftheizung, die so viele Vorzüge in Bezug auf Brennstoffersparniss, Leistungsfähigkeit und hygienische Verhältnisse vor ähnlichen anderen Construktionen darbietet, dass sie für Schulhäuser, Strafanstalten, Aemter etc. äusserst empfehlenswürdig ist. — H. Fischer[5]) liefert eine kritische Schilderung der Dampf-Wasseröfen (z. B. den von Rösicke in Berlin, Joh. Haag in Augsburg[6]) und Fischer und Stiehl[7])). —

Die Licht- und Schattenseiten der gebräuchlichsten Heizmethoden stellt Intze[8]) (in Aachen) in folgender Weise zusammen:

1) Lokal-Ofenheizung. α) *Vortheile:* Getrennte Bedienung der einzelnen Zimmer; Modifikation der Erwärmung durch die Art der Bedienung; Schaffung einer grossen oder kleinen Wärmereserve durch Wahl des Materials der Oefen.

β) *Nachtheile:* Kostspielige Bedienung; theure Heizung, wenn viele Räume erwärmt werden sollen; Feuersgefahr, Staub und Schmutz in den Zimmern; ungleichmässige Erwärmung und unangenehme strahlende Wärme bei nicht ummanteltem eisernen Ofen; Zug durch Thüren und Fenster; schwierige Zuführung äusserer Ventilationsluft zu gewöhnlichen Stubenöfen.

2) Central-Ofenheizung (Luftheizung). α) *Vortheile:* Starke Lufterneuerung; centralisirte billige Bedienung der Feuerstelle; leichte Ein- und Ausschaltung einzelner Zimmer; keine strahlende Wärme und gleichmässige Erwärmung jedes Raumes; Fernhalten von Staub und Schmutz aus den Zimmern; leichte Unterhaltung des Feuers während der Nacht und grössere Wärmereserve in allen durchwärmten Mauertheilen der Heizanlage; leicht einzurichtende Cirkulation und Ventilation; billigste Central-Heizanlage.

---

1) R. O. Meyer, Dingl. Journ. 234 p. 103.
2) P. M. Täubrich, Dingl. Journ. 234 p. 105.
3) H. Fischer, Dingl. Journ. 234 p. 161—172.
4) L. H. Hauber, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1879 Mai/Juni p. 187.
5) H. Fischer, Dingl. Journ. 234 p. 34.
6) Eine ausführliche Beschreibung der Feuerung von Fischer und Stiehl (D. R. P. Nr. 6992) siehe Dingl. Journ. 234 p. 372.
7) Der Wasserdampfofen von Joh. Haag (D. R. P.) ist abgebildet und beschrieben im Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1879 März-April p. 140.
8) Intze, Wochenschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1879; Stegmann's Zeitschrift f. die ges. Thonwaarenindustrie 1879 Nr. 11 p. 258; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 490; Industrie-Blätter 1879 Nr. 47 p. 414.

β) Nachtheile: Wenn beständig ventilirt, so braucht man mehr Kohlen als bei Ofenheizung; dem Feuer einer Centralheizung muss besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden; der Einfluss verschieden gerichteter Winde muss durch besondere Vorrichtungen unschädlich gemacht werden; bei starker Ventilation muss man die Luft in der Heizkammer befeuchten; schlechte Ofenkonstruktionen können in der Heizkammer die Luft verderben; die ganze Anlage muss in allen Theilen sorgfältig durchdacht werden; die grösste Ausdehnung der Wirksamkeit einer Luftheizung in horizontaler Richtung, von dem Centralofen gemessen, beträgt 10—12 Meter.

3) Central-Warmwasserheizung. (1—$1^1/_2$ Atm. Druck bezw. 100—130^0 C. Temperatur.) *α) Vortheile:* Angenehme Erwärmung; leichte Bedienung; leichte Aus- und Einschaltung einzelner Zimmer.

β) Nachtheile: Unvollkommene Regulirung bei freiliegenden Gebäuden; geringe zulässige Ausdehnung in der Horizontalen; Einfrieren der Röhren bei unaufmerksamer Zuführung äusserer Ventilationsluft im Winter, wenn die Heizung zeitweise unterbrochen ist; nachtheilige Staubablagerung auf horizontalen versteckten Röhren; kostspielige Anlage.

4) Central-Heisswasserheizung. (5—15 Atm. Druck bezw. 150—200^0 C. Temperatur.) *α) Vortheile:* Billige Anlage und Bedienung; intensive Wirkung; wenig Raumerforderniss.

β) Nachtheile: Lästige strahlende Wärme, wenn keine Ummantelung vorhanden ist; unvollkommene Regulirung und häufig unnütze Heizung einzelner Räume; unangenehmer Geruch durch Staub auf versteckt liegenden horizontalen Röhren; Einfrieren der Röhren bei Ventilationseinrichtungen; grosse Explosionsgefahr durch Störung der Cirkulation bei langen Leitungen; geringe Ausdehnung der Wirksamkeit in horizontaler Richtung.

5) Central-Dampfheizung. *α) Vortheile:* Fast unbegrenzte Ausdehnung der Wirksamkeit in horizontaler Richtung; daher genügt eine Centralfeuerung (bezw. mehrere Feuerungen in demselben Kesselhause) für die allergrössten Gebäudekomplexe; schnelle Wirkung und geringe Spannung ($1^1/_2$—5 Atm. Ueberdruck); leichte Verbindung der Heizung mit kräftiger Ventilation, welche durch Dampfkraft und Ventilatoren auch im Sommer thätig sein kann; geringe Leitungsquerschnitte für den Dampf; grosse Wärmeabgabe (trotz geringer Spannung) durch die latente Wärme des Dampfes bei eintretender Condensation; leichte Aus- und Einschaltung von Räumen; Anwendbarkeit dieses Heizsystems auf Kochanlagen.

β) Nachtheile sind kaum zu nennen, wenn die Anlage von vorn herein in allen Theilen solide ausgeführt wird; für kleinere Gebäude wird eine Central-Dampfheizung sehr theuer. Für grössere Gebäude wird in neuester Zeit vorwiegend Dampfheizung in Anwendung gebracht und zwar als einfache Dampfheizung, als Dampfluftheizung und als Dampfwasserheizung. —

Versuchsstation zur Prüfung von Brennstoffen und Heizanlagen in Hannover.

Nachstehend geben wir von einem Unternehmen Kenntniss, dessen Nützlichkeit wol ohne Weiteres einleuchtend ist, das mithin einer weiteren Empfehlung unsererseits nicht bedarf. Es handelt sich um die Gründung einer Versuchsstation zur Prüfung von Brennstoffen und Heizanlagen in Hannover. Die zu diesem Zweck von dem hannoverschen Bezirksverein deutscher Ingenieure eingesetzte Commission erlässt folgende Bekanntmachung, die den Leser über die Ziele der Versuchsstation orientiren wird. Die Bekanntmachung lautet:

Durch einen Beschluss des hannoverschen Bezirksvereins deutscher Ingenieure ist die unterzeichnete Commission beauftragt, in Verbindung mit dem Verein zur Ueberwachung der Dampfkessel mit dem Sitz in Hannover, durch entsprechende Versuche von den für Nordwestdeutschland in Betracht kommenden Brennstoffen festzustellen, unter welchen Bedingungen zu erreichen ist:

I. Eine möglichst vollständige Verbrennung.
II. Eine möglichst vollständige Ausnutzung der erzeugten Wärme, zunächst für Dampfkessel.

Bezüglich der möglichst vollständigen Wärmeentwicklung ist der Einfluss festzustellen, welchen ausübt:

1) Die Feuerungsanlage (z. B. Vorfeuer, Innenfeuer, Unterfeuer, Gasfeuer).
2) Der Rost (z. B. Planrost, Treppenrost, mechanischer Rost).
3) Die Luftmenge.
4) Die Art der Beschickung.
5) Die Beschaffenheit der Brennstoffe (z. B. Stückkohle, Gruss).
6) Die Zuführung von Wasser und Dampf.

Bezüglich der Ausnutzung sind ausser 1, 3 und 6 zu berücksichtigen:

7) Die Zuggeschwindigkeit.
8) Die Beschaffenheit der Züge des Mauerwerkes.
9) Der Einfluss von Russ, Flugstaub, Kesselstein.

Hand in Hand damit hat die Untersuchung der Brennstoffe bezüglich ihrer Zusammensetzung, Verkokungsfähigkeit etc. zu gehen.

Es sollen durch diese Versuche die Grundlagen geschaffen werden zur Beantwortung der rein praktischen Frage, was unter den verschiedenen Verhältnissen 1 Kilo Wasserdampf kostet; sie werden auch zeigen, nach welchen Grundsätzen bei der Anlage und Wartung der Dampfkessel verfahren werden muss, um möglichst vortheilhaft zu arbeiten, sowie auch eine Reihe allgemein wichtiger Fragen bezüglich der Feuerungsanlagen lösen oder doch ihrer Lösung näher bringen. In richtiger Würdigung des hohen Werthes dieser Versuche für jeden Dampfkesselbesitzer, ja für jeden, der sich mit Feuerungsanlagen überhaupt beschäftigt, hat der Vorstand des Vereins zur Ueberwachung der Dampfkessel zur Deckung der Kosten bereits 1000 Mark in Aussicht gestellt. Senator Knövenagel hat die Lieferung eines Versuchs-Dampfkessels, Andere haben grössere Kohlensendungen und Feuerungseinrichtungen versprochen. Indem die Commission eine geneigte Unterstützung dieser Bestrebungen anheimstellt, bittet sie die Interessenten, ihren Beitritt zu erklären und die Höhe des zu gewährenden Beitrages dem Dr. F. Fischer in Hannover mittheilen zu wollen.

Literatur.

1) H. Bunte, Bericht der Heizversuchsstation München über die Versuche 1 — 76 ausgeführt vom 13. Jan. bis 16. Juli 1879. Mit 9 Tabellen als Beilagen und 2 Tafeln graphischer Darstellungen. München 1879. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von C. Wolf & Sohn.

Vorliegende ausgezeichnete Arbeit, die in ähnlichen Fällen, in denen es sich um die Heizwerthsermittelung von Brennstoffen handelt, als Muster gelten

kann, ist auf der Münchner Heizversuchsstation ausgeführt und bezweckt die Untersuchung der für Südwestdeutschland wichtigeren Brennmaterialien hinsichtlich ihres absoluten (theoretischen) und effektiven (praktischen) Heizwerthes, ihrer Verkokungsfähigkeit und anderer wichtiger Eigenschaften. Von den Brennmaterialien wurden zur Untersuchung herbeigezogen Ruhrkohle, Saarkohle, böhmische Kohlen, oberbayerische Kohlen und Torf. Die für die Wärmetechnik überaus lehrreichen Arbeiten werden fortgesetzt. (Die Abhandlung ist abgedruckt im Bayer. Industrie- und Gewerbeblatt 1879 Septbr./Oktbr. p. 321 und Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1879 Nr. 45 p. 360; 46 p. 367; 47 p. 376).
—tt.

2) Ferd. Steinmann (Civilingenieur in Dresden), Bericht über die neuesten Fortschritte auf dem Gebiete der Gasfeuerungen. Mit 37 Figuren auf 8 Tafeln, Berlin 1879. Jul. Springer.

Der vorliegende treffliche Bericht ist gewissermaassen ein Ergänzungsheft zu des Verf.'s Compendium der Gasfeuerung (vergl. Jahresbericht 1875 p. 1119) und enthält kritische Referate über Gasfeuerungen sich beziehend auf Glasfabrikation, Fabrikation von Eisen und Stahl und Keramik, ferner Besprechungen der Heissluftapparate und der Leichenverbrennung und zum Schluss eine Beschreibung von Siemens' Universalschmelzofen.

3) J. Denfer, Die Dampfkessel mit Rücksicht auf ihre industrielle Verwendung. Autorisirte deutsche Ausgabe von Th. d'Ester. Mit 81 colorirten Tafeln. Berlin 1879. Jul. Springer.

Das für den Wärmetechniker unentbehrliche und ausgezeichnete Werk, das auf das Beste empfohlen sei, ist in nachstehende zehn Kapitel eingetheilt. I. Von der Verbrennung. — Verbrennung fester und gasförmiger Brennstoffe. — Vollkommene und unvollkommene Verbrennung. — Das zur Verbrennung nöthige Luftquantum. — Roste. — Temperatur auf dem Roste. — Dicke der Brennmaterialschicht. — Gasfeuerungen. — Dimensionen der Roste. — Aussen- und Innenfeuer. — Feuerungen für Holz, Kohle, Sägespäne, Lohe, Theer und schwere Oele. — II. Von der Rauchverbrennung. — Rauchverbrennung. — Wärmeverlust in Folge der Rauchentwicklung und der unvollständigen Verbrennung. — Eintheilung der rauchverzehrenden Apparate. — Feuerungen mit rationeller Beschickung: Player, Payen, Brunton etc. — Feuerungen mit Beschickung von unten: Arnott, Duméry etc. — Feuerungen mit geänderter Zugrichtung und Luftzuführung: Palazot, Chodzko, Ten-Brink. — Feuerungen mit Dampfstrahl: Apparat Thierry. — Gasfeuerungen: Siemens, Beaufumé, Ponsard, Müller. — Gasanalyse, Apparat Orsat. — III. Bau der Fabrikschornsteine. — Bewegung der Gase. — Kaminzug. — Praktische Bestimmung des Querschnitts und der Höhe eines Kamins. — Kamine aus Blech und Ziegelsteinen, verschiedene Beispiele. — Fortschaffen des Rauches auf eine grosse Entfernung, Kamin zu Esonnes, Sammel-Kamine. — Einfluss des Windes auf einen Fabrikschornstein. — IV. Wasserverdampfung. — Verdampfungsgesetz. — Tabelle über die Spannung, das Volumen und die Dichtigkeit des Wasserdampfes. — Explosionen, Siedeverzug. — Dampfmenge, welche ein Kessel liefern kann. — Bestimmung der Heizfläche eines Kessels; Dampfmenge, welche in der Industrie pro 1 Kilo Kohle gewonnen wird. — Das vom Dampf mitgerissene Wasser. — V. Sicherheitsapparate. — Ventile, Manometer, Wasserstandszeiger. — Wasserstandshähne. — Schwimmer, Pfeifen. — VI. Speisung der Kessel. — Speisung mittelst Cylinder, Speisepumpen und Injektoren. — Speisung mittelst Rücklauf. — Unreinigkeiten des Speisewassers, Kesselsteinbildungen. — Mittel gegen Kesselstein, Abblasen, Reinigung, Schlammfänger, chemische Reinigung. — Verwendung von Regenwasser und Condensationswasser. — VII. Allgemeines über die Dampfkessel. — Bau der Kessel, Bleche, Nieten, Stärke derselben. — Röhrenbündel. — Kesselanordnungen. — Alte Formen. — Neuere Typen. — Sieder, ihre Vortheile. — Gegenstromkessel. — Vortheil eines grossen Wasserraumes.

— Anordnung von Kesselhäusern. — Wahl eines Kesselsystems. — VIII. Verschiedene Kesselformen mit Aussenfeuer. — Kessel mit 1, 2, 3 Siedern, mit 1 und 2 Vorwärmern. — Gegenstromkessel: Farcot, Cail. — Elsasser Kessel. — Kessel Artige. — Kessel Hédiard. — Gasfeuerung. — Stehende Kessel. — Partialröhrenkessel. — Kessel Cail, Victoor & Fourcy, Belleville, Root, Harrisson, Carville. — IX. Verschiedene Kesselformen mit Innenfeuer. — Cornwall- und Galloway-Kessel, Kessel Sultzer, Cail, Lokomotivkessel Meunier, Molinos und Pronnier. — Stehende Kessel. — Kessel mit herausnehmbarem Feuerraum, System Thomas & Laurens, Farcot. — Lokomobil- und Schiffskessel. — Kessel Lotz, Fouché-Laharpe, Penelle, Zambeaux, Field, Thirion. — X. Dampfleitungen. — Bestimmung des Durchmessers für Dampfleitungen, Tabelle. — Rohre aus Gusseisen, Schmiedeeisen, Rothkupfer und Walzblech. — Rohre, System Simon. — Ausdehnung der Leitungen. — Condensation und Umhüllung. — Leitung für den Rücklauf. — Apparate Geneste & Herscher und Simon. — Hähne und Ventile. — Hähne aus Gusseisen und Bronze, Ventilhähne. — Speiserohre, Ablassrohre und Dampfausströmungsrohre. —

Zündrequisiten.

Die Zeitzer Kohlenanzünderfabrik E. Nienstädt[1]) (in Zeitz, Provinz Sachsen) liefert einen kleinen Apparat zum Anzünden von Brennmaterialien mittelst Mineralölen unter Benutzung von Infusorienerde (D. R. P.). Die letztere ist eingeschlossen in einen flachen mit Drahtgeflecht umlegten und mit Fuss und Handgriff versehenen Behälter von fein durchlochtem Eisenblech. Dieser Behälter wird in einem beigegebenen Blechkästchen mit Petroleum oder Solaröl übergossen und einige Minuten darin liegen gelassen, wobei die Infusorienerde Oel aufsaugt (bis zum $2^1/_2$fachen ihres eigenen Gewichts), dann legt man den Apparat in die Feuerung, bringt die zu entzündenden Kohlen in beliebigen Mengen darüber und hält ein brennendes Zündholz an den vordern Rand des Apparates, wodurch eine Flamme entsteht, welche sich rasch über die ganze Fläche ausbreitet und ca. 10 Minuten aushält. Die Flamme reicht vollkommen hin, um jedes schwer entzündbare Brennmaterial ohne Beihilfe von Holz bequemer, rascher, sicherer, wesentlich billiger als bisher und ganz gefahrlos zu entzünden. Die Infusorienerde lässt das Mineralöl abbrennen, ohne selbst dabei zu leiden, die Operation kann also so oft ausgeführt werden, als überhaupt der Apparat hält. Verhütet man die direkte Kohlenglut, so ist eine Abnutzung bei sehr oft wiederholtem Gebrauch kaum wahrzunehmen. Den Apparat kann man auch noch schützen, wenn man ihn in eine starke durchlöcherte Blech- resp. Eisenhülle schiebt und dann den Brennstoff abbrennen lässt. Die Blechhüllen lassen sich in beliebigen Formen und Dimensionen ausführen und so jeder Feuerung anpassen; die Construktion gestattet das Abbrennen der werthlosesten Mineralöle und anderer flüssiger Brennstoffe. Für häusliche Zwecke werden die Apparate in 2 Grössen hergestellt, eine kleinere zum Entzünden von Torf, Briquetten, leichter Braunkohle (pro Dutzend 18 Mark) und eine etwas grössere

1) E. Nienstädt, Deutsche Industriezeit. 1879 p. 54; Hübner's Zeitschrift für Paraffin- und Mineralöl-Industrie 1879 Nr. 9 p. 47.

zum Entzünden von böhmischer Braunkohle, Steinkohle und Koks (pro Dutzend 21 Mark). Für industrielle Zwecke werden Apparate geliefert, in denen auch schwere, minderwerthige Oele verbrannt werden können, zum direkten Entzünden von Braunkohle, Steinkohle, Koks für Kessel- und Schmiedefeuerungen, sowie für Kupolöfen. Dieselben fassen ca. 250—500 Grm. Brennstoff und kosten je nach Grösse pro Dutzend 30—180 Mark. Die bedeutende Hitze, welche die Apparate für industrielle Zwecke beim Verbrennen des Brennstoffs entwickeln, reicht vollkommen aus, um billige, specifisch schwere Mineralöle, die von der obengenannten Fabrik zu 5—6 Mark pro Ctr. geliefert werden, mit Vortheil anstatt eines andern Brennmaterials unter Dampfkesseln zu verbrennen. Da die Brenndauer der Apparate je nach Grösse derselben bis zu einer Stunde und darüber anhält, so hat man nur in bestimmten Zwischenräumen einen neu gefüllten Apparat in die Feuerung zu schieben, während sich der ausgebrannte durch Hineinlegen in das schwere Mineralöl von selbst wieder füllt. Eine Gefahr der Entzündung und der Explosion ist selbst dann nicht vorhanden, wenn man den eben ausgebrannten, noch heissen Apparat direkt aus der Feuerung in das schwere Mineralöl legt. Man kann auf diese Weise mit 2 oder 3 Apparaten eine ununterbrochene und sehr vortheilhafte Feuerung unterhalten, kann aber auch aus einem Reservoir durch Regulirhahn das Mineralöl in dem Verhältniss, wie es abbrennen soll, nachfliessen lassen. Die Apparate selbst leiden sehr wenig und können bei sorgfältiger Behandlung sehr lange in ununterbrochener Thätigkeit sein. Die genannte Fabrik liefert ferner eine, ebenfalls auf Verwendung von Infusorienerde beruhende Kohlenanzündepasta (D. R. P.), welche das Holz entbehrlich macht, durch ein Zündholz sofort anbrennt, sehr billig ist und bequem und sicher für alle Feuerungsanlagen benutzt werden kann. Für Torf und leichte Braunkohle genügen 10 Grm. derselben, für schwere Braunkohle und Steinkohle 25—30 Grm., für Koks 50—60 Grm. Beim Gebrauch wird mittelst eines Löffels, der ca. 10 Grm. Pasta fasst, die erforderliche Menge direkt auf den Rost der Feuerung gelegt und das zu entzündende Brennmaterial darüber gebracht. Der Preis der Pasta in Fässern beträgt je nach Beschaffenheit 8—17 Mark; Probeblechdosen zu $^1/_2$ Kilogrm. werden zu 0,40—0,60 Mark abgegeben. —

Carl Beck[1]) (in Cassel) nahm auf eine Massirungsmaschine für Phosphor-Zündhölzer ein Patent (D. R. P. Nr. 696). Die Maschine dient zum Anbringen der aus thierischem Leim und Phosphor bestehenden Zündmasse an die Hölzer und zur Abführung der aus der erwärmten Masse entweichenden Phosphordünste ins Freie. Bisher wurden die Hölzer massirt, indem man die dickflüssige Masse auf durch Feuer erwärmte Platten strich und die in Rahmen gespannten Hölzer hinein tunkte; oder indem der mit Hölzern bespannte Rahmen zwischen zwei vertical über einander liegende Walzen geschoben wurde; die

1) Carl Beck, Dingl. Journ. 232 p. 329.



untere Walze, deren Untertheil in der Masse lief, diente zum Anbringen der Masse an die Hölzer, die obere zum Aufdrücken der Hölzer auf die untere. In beiden Fällen konnten die Dünste frei entweichen und übten so einen sehr nachtheiligen Einfluss auf die Gesundheit der in den Räumen beschäftigten Arbeiter. Dieser Uebelstand wird durch die neuconstruirte Massirmaschine beseitigt, indem die Dünste in die äussere Atmosphäre geführt werden und daher den Arbeiter in keiner Weise belästigen. Ausserdem bietet die Maschine den Vortheil, dass die Masse durch Dampf erwärmt wird, also der Wärmegrad leicht durch Stellung eines Hahnes u. dergl. verändert werden kann. Das Princip der Massirung durch Walzen ist auch bei der neuen Maschine beibehalten, der Massebehälter ist jedoch luftdicht verschlossen; ferner ist der obere Theil der unteren Walze durch einen Kasten verdeckt, in welchem sich ein Ausschnitt (von etwa 396 $\times$ 65 Millim.) befindet, der wieder durch zwei Deckel verschlossen ist, welche nur beim Durchschieben des Rahmens geöffnet sind und sich wieder selbstthätig schliessen, wenn der Rahmen die Walzen verlässt. Die Einrichtung der Beck'schen Maschine, welche sich im praktischen Betriebe bestens bewährt, ist aus unserer Quelle näher zu entnehmen. — G. Sebold[1]) (in Durlach) versieht schon seit 20 Jahren die Hölzchenenden mit Zündmasse, indem er den entsprechend hergerichteten Tunkrahmen über eine leicht drehbare, in die Zündmasse tauchende Walze führt. Behufs Erlangung einer gleichförmig dicken Schicht der Zündmasse auf der Oberfläche der Walze ist ein Abstreichlineal angebracht, welches die überflüssige Zündmasse zurückhält. Die mit Hilfe dieses Tunkverfahrens gewonnenen Zündholzköpfchen sitzen schief auf den Hölzchen, in Folge dessen sie häufig abspringen, sofern sie in hierfür günstiger Richtung gestrichen werden. Dies zu verhindern, hat der oben Genannte seine Einrichtung so geändert (D. R. P. Nr. 7350), dass der Tunkrahmen, nachdem derselbe in einer Richtung über die Walze geführt ist, sofort in entgegengesetzter Richtung über dieselbe zurückgeführt zu werden vermag, so dass die Zündhölzchenenden von den Köpfchen gleichartig umschlossen werden, somit letztere besser haften und ein besseres Aussehen gewinnen. —

v. Sudheim und Köppen[2]) (in Cassel) erhielten ein Patent (D. R. P. Nr. 6051) auf ein Verfahren zur Herstellung giftfreier, auf jeder Reibfläche entzündbarer und gefahrloser Zündhölzer. Zur Herstellung der Zündmasse wird chlorsaures Kali (6 Th.) mit der Hälfte seines Gewichtes an plastischem Thon (3 Th.) unter Wasserzusatz zerrieben und gemischt. Darauf giebt man Mennige (2 Th.) zu und Leimlösung ($^3/_4$ bis 1 Th. Leim), endlich Glaspulver (3 Th.) und zuletzt

1) G. Sebold, Dingl. Journ. 235 p. 429.

2) v. Sudheim und Köppen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 p. 1363; Dingl. Journ. 233 p. 429; Chem. Industrie 1879 Nr. 6 p. 204; Deutsche Industriezeit. 1879 p. 341; Industrie-Blätter 1879 Nr. 30 p. 269.

rothen Phosphor (1 Th.). Durch Anwendung des Thones, und da die Auftragung der Zündmasse auf ungefettetes Holz geschieht, gebraucht man kaum die Hälfte des gewöhnlich angewendeten Bindemittels. Die Köpfchen, die schon innerhalb einer Stunde ohne Anwendung von Wärme trocken sind, werden dann mit einer Schutz- und Uebertragungsmasse überzogen. Letztere besteht aus einem Gemisch von Sandarakharz (2 Th.), Stearin (10 Th.) und Naphtalin (1 Th.), welches in heissem Wasser flüssig erhalten wird. Statt Naphtalin werden auch Naphtalin in Verbindung mit Schwefel, sowie dessen Nitroverbindungen und andere Derivate benutzt. Später [1]) empfahlen die Patentträger als Deckmasse Nitrocellulose, Schwefel, Naphtalin, Colophonium etc. — A. Kielmeyer [2]) bespricht die Herstellung farbiger Salonzündhölzer. Die insbesondere nach Russland ausgeführten Salonzündhölzer sollen beim Oeffnen der mit Landschaftsbildchen von grösster Einfachheit verzierten Schachteln ein möglichst buntes Aussehen haben. Es genügt also nicht, die Schachteln nur mit den metallisirten oder galvanisirten Zündhölzern zu füllen, sondern ein Theil der mit einem metallisch glänzenden Schwefelbleiüberzug versehenen Köpfchen muss vor dem Einfüllen in die Schachteln mit einem glänzenden Lack von verschiedener Färbung versehen werden. Solche farbige Lacke lassen sich vortheilhaft in folgender Weise zusammensetzen: 8 Grm. gestossenes Colophonium werden in 200 Grm. Spiritus und 4 Grm. Glycerin von 1,239 spec. Gewicht heiss gelöst, in die heisse Lösung von 40 Grm. Schellacklösung (auf 1 Liter Spiritus 300 Grm. Schellack) eingetragen; hierauf wird das Ganze gut geschüttelt, noch heiss mit der nöthigen Menge Farbstoff versetzt, sodann digerirt, bis sich letzterer vollständig darin gelöst hat, und schliesslich erkalten gelassen. Die am meisten begehrte grün schimmernde Bronzefarbe verlangt für obige Portion Lackflüssigkeit 80 Grm. krystallisirtes Fuchsin oder 28 Grm. Methylviolet. Dagegen braucht man für die violette Farbe nur 0,5 Grm. Methylviolet, für Blau 0,8 Grm. wasserlösliches Alkaliblau, für Orange 4 Grm. Anilinorange und für Blaugrün 0,4 Grm. Methylgrün in Pulver. Für Gelbgrün werden 2 Th. Blaugrün mit 1 Th. der Orangefarbe vermischt, und für Roth werden in obiger Lackflüssigkeit 32 Grm. Corallin unter Zusatz von 2 Grm. Natronlauge von 1,014 spec. Gewicht aufgelöst. Sämmtliche Farben decken die eingetauchten Köpfchen leicht, trocknen gut und besitzen nach dem Trocknen den gewünschten lebhaften Glanz. —

Ein wesentlicher Umstand, welcher der Verbreitung der schwedischen Zündhölzer das Wort redet, ist die Möglichkeit, dadurch die Zahl der Phosphorvergiftungen einzuschränken, da zur Reibfläche amorpher Phosphor verwendet wird. Nichts desto weniger kann die

---

1) Chem. Industrie 1879 Nr. 12 p. 430.

2) A. Kielmeyer, Dingl. Journ. 233 p. 487; Chem. Industrie 1879 Nr. 12 p. 430.

eigentliche Zündmasse, wie Th. Husemann[1]) hervorhebt, Vergiftungen herbeiführen, da sie Kaliumchromat, etwas Phosphor und Arsen enthält[2]). Auch die Streichfläche der Jönköpinger Zündhölzchen enthält Arsen und Antimon. Dieser Arsengehalt rührt theils vom Schwefelantimon, grösstentheils aber vom amorphen Phosphor her. Der zur Herstellung der Streichflächen verwendete amorphe Phosphor enthielt 1,80 Proc. *gewöhnlichen Phosphor* und im Mittel 0,9 Proc. Arsen. Bei starkem Verbrauch ist somit die Möglichkeit einer chronischen Arsenvergiftung keineswegs ausgeschlossen und sollte daher ein an Arsen freier Phosphor verwendet werden. Sotnitschewsky[3]) wies nach, dass bei Phosphorvergiftungen noch während des Lebens Leucin und Tyrosin in der Leber gebildet werden. —

Ueber die Zündwaarenfabrikation in der Schweiz liegen folgende Notizen[4]) vor. Für das Jahr 1877 ergab sich nach amtlicher Zählung in der Zündholzfabrikation eine Arbeiterzahl von 617, und zwar war dieselbe in 26 Anlagen vertheilt, von denen nur 5 mit Motoren arbeiten; gegenwärtig sind die Zahlen nach einem Bericht der eidgenössischen Fabrikinspektoren indess höher. Die Fabrikation scheint den einheimischen Verbrauch zu decken; nimmt man zur Bestimmung des Verbrauches die Zahlen an, welche aus französischen Ermittelungen sich ergeben, d. i. 5 Zündhölzchen für den Tag und Kopf der Bevölkerung, so kommen wir auf etwa 90 Millionen Schachteln zu durchschnittlich 55 Stück. Der grösste Theil der Fabrikation besteht aus gewöhnlichen Phosphorzündhölzchen; nur ein kleines Geschäft erzeugt schwedische Zündhölzchen. Bezüglich der Preise, so werden Kisten von 1000 Schachteln zu 5,80 bis 13 Franken verkauft. Der betreffende Gewerbszweig ist in der Schweiz noch vornehmlich Kleinindustrie, ja hat sich kaum über die Stufe der blosen Hausindustrie emporgeschwungen. Von den 26 Anstalten zählen nur neun 30 und mehr Arbeiter; in 7 findet eine reichliche Verwendung von Kindern unter 14 Jahren statt. In der Westschweiz findet man Löhne von 36 Cent. für den Halbtag der Kinder, oder täglichen Lohn von 90 bis 100 Cent. für Einlegerinnen, 140—150 für Füllerinnen, 150—250 für Tunker und Schwefler; in der Ostschweiz belaufen sich die Löhne dagegen beziehungsweise auf 150, 210, 360 bis 400 Centimes. Bezüglich der Häufigkeit der Phosphornekrose giebt das eidgenössische Fabrikinspektorat nachfolgende Zahlen aus den Kantonen Zürich und Bern: Zürich vom Jahre 1867—1878, also in 12 Jahren, in vier Fabriken mit 71 Arbeitern 10 Fälle; Bern von 1872—1878, also in 7 Jahren, in 18 Anlagen mit 480 Arbeitern 11 Fälle. Von diesen sind als geheilt angegeben 13, gebessert 3, aus dem Spital ausgetreten mit unbekanntem

---

1) Th. Husemann, Archiv der Pharm. 1879 XII p. 518; Dingl. Journ. 235 p. 471.
2) Vergl. Jahresbericht 1875 p. 1129.
3) Zeitschrift für physiol. Chemie 1879 p. 391.
4) Dingl. Journ. 235 p. 166.

Schicksal 2 und gestorben 3. Specielle Nachfragen haben übrigens ergeben, dass von 8 geheilten Bernern 4, die sich wieder dem Einfluss des Phosphors aussetzten, innerhalb der darauf folgenden 2 Jahre starben und nur die anderen 4, welche die betreffende Industrie gänzlich mieden, gesund blieben. Laut Beschluss der im December 1879 zusammengetretenen Bundesversammlung soll die Fabrikation, die Einfuhr und der Verkauf von Zündhölzchen, bei denen gelber Phosphor zur Verwendung kommt, vom 1. Januar 1881 an verboten sein, und es wird der Bundesrath für die Zündhölzerfabrikation ein Regulativ aufstellen, welches die Bedingungen enthält, unter denen phosphorfreie Zündhölzer, oder solche mit rothem amorphem Phosphor bereitet werden dürfen. —

Aus den Debatten im deutschen Reichstage über die Zölle für Chemikalien sei aus der Rede des Abgeordneten Hammacher über die deutsche Zündholzindustrie[1]) folgender Auszug gegeben: Es sei zunächst die Frage in Erwägung zu ziehen, ob man nicht unter dem Schutze eines höheren Zolls die deutsche Zündholzindustrie polizeilich dazu nöthigen könne (ohne eine Ungerechtigkeit gegen bestehende Eigenthums- und sonstige Interessen zu begehen), von der Anfertigung der sogenannten Phosphorzündhölzchen Abstand zu nehmen, und zur ausschliesslichen Anfertigung von schwedischen Zündhölzchen überzugehen. Es sei ja allgemein bekannt, dass die Anfertigung der Phosphorzündhölzer mit unmittelbaren Gefahren für die Gesundheit der dabei beschäftigten Arbeiter verbunden ist. Die in den einzelnen deutschen Staaten von den Gewerbepolizeibehörden ergriffenen und angeordneten Maassregeln mit Bezug auf die Einrichtung der Lokale, in denen die Anfertigung der Zündhölzer erfolgt etc., reichen nicht aus, und keine derartigen Maassregeln können ausreichen, um die unvermeidlichen Folgen der unmittelbaren Berührung der Arbeiter mit der Phosphormischung bei der Anfertigung der Zündhölzer abzuwenden. Es haben sich an den Reichstag unter andern die Vertretung der Stadt Lauenburg an der Elbe und Sanitätsrath Dr. Lüders in Lauenburg mit näheren Ausführungen über diesen Gegenstand gewendet. In der Petition des Dr. Lüders kommt unter anderm folgender Satz vor: „Durch das Einathmen der giftigen Dämpfe des weissen Phosphors entsteht bei den Arbeitern eine Erkrankung der Knochen des Ober- und Unterkiefers, welche nach unsäglichen Schmerzen und Bildung zahlreicher eiternder Fistelgänge, innerhalb 1 oder 2 Jahre mit der Abstossung eines grossen Theils des Kieferknochens endet, und wenn sie nicht tödtlich verläuft, eine bleibende Verkrüppelung der Mundhöhle und des Gesichts zurücklässt. In den letzten 5 Jahren sind von den etwa 50 in den Fabriken Arbeitenden 8 an Phosphornekrose erkrankt, wovon 3 noch in Behandlung." Ueberdies wird durch die Berichte der Fabrikinspektoren auf der ganzen Linie bestätigt, was Dr. Lüders sagt; ist das aber richtig, so verdiente es die ernsteste Erwägung seitens der Gesetzgebung unseres

1) Nach Chem. Industrie 1879 Nr. 7 p. 222.

Landes, ob nicht Maassregeln zu ergreifen seien, welche die Phosphorvergiftung bei der Streichhölzerfabrikation unmöglich machen. Es treten aber noch weitere Gründe zu den humanitären hinzu. Man brauche nur zu verweisen auf die publicirten Berichte der Direktoren verschiedener öffentlicher Feuerversicherungsgesellschaften, nach denen vor mehreren Jahren festgestellt wurde, dass nach statistischen Erhebungen, die sich über einen Zeitraum von 10 Jahren erstreckten, innerhalb des Geschäftsbezirks eines Theils der öffentlichen Feuerversicherungsocietäten Preussens nicht weniger wie 18—1900 Brände nachweislich durch unvorsichtigen Gebrauch von Phosphorzündhölzchen verursacht worden sind. Brandschäden, die den betreffenden Feuersocietäten einen Schaden von nicht weniger wie 2 Millionen Thalern verursachten. Allein diese beiden Momente: die Rücksichten auf Gesundheit und Leben der beschäftigten Arbeiter, und die Pflichten des Staats gegen das Eigenthum, dürften es rechtfertigen, wenn die Commission vorschlägt, dem Reichskanzler zur wärmsten Erwägung zu empfehlen, ob nicht Zoll- oder sonstige Maassregeln zu ergeifen sind, welche die Gesetzgebung in den Stand setzen, die Anfertigung der Phosphorzündhölzchen in Deutschland zu unterdrücken. An einem aufmunternden Vorgange im Auslande fehle es nicht; noch vor wenigen Jahren wurde bekanntlich im Königreich Dänemark ein solches Verbot erlassen. Dass man die Fabrikation nicht ohne Entschädigung der Interessenten verbieten kann, sei selbstverständlich. Jedenfalls würde aber durch die Gewährung eines hohen Zollschutzes die Ueberleitung der Fabrikation zu giftfreien Zündhölzern, welche die Interessenten selbst als ihr Ziel und ihren Wunsch hinstellen, erleichtert werden. —

C. Buz[1]) (in Augsburg) bringt eine Schilderung der wirthschaftlichen Lage der Fabrikation von Zündwaaren in Deutschland. Er bezeichnet dieselbe als eine höchst ungünstige und sucht den Grund davon in den bestehenden Zollverhältnissen.

Während früher dieser Industrie zunächst der deutsche Markt als Absatzgebiet uneingeschränkt offen stand, und ausserdem ein ziemlich bedeutender Export nach überseeischen Ländern stattfinden konnte, ist jetzt derselben durch die fortwährend steigende zollfreie Einfuhr aus Schweden, Norwegen, Dänemark, Finnland etc. verloren gegangen, und sie vom heimathlichen Markt immer mehr verdrängt worden. Mit dieser fremdländischen Industrie erfolgreich zu concurriren ist den deutschen Fabrikanten unmöglich, weil jene unter den denkbar günstigsten Verhältnissen arbeitet und zahlreiche Vortheile vor der deutschen Industrie voraus hat, nämlich: billiges und für Zündhölzer sehr geeignetes Holz, billige Wasserfrachten, billige und weitaus bessere Arbeitskräfte, und Bedarf eines geringen Anlage-Kapitals, weil fast alle Bauten von Holz ausgeführt werden können. Ueberdies ist es den deutschen Zündholzfabrikanten unmöglich, zum Ersatz des stark beeinträchtigten deutschen Marktes andere Absatzgebiete aufzufinden, weil die Zündwaaren-Industrie fast aller anderen Länder durch Eingangszölle geschützt ist. Deutsche Zündwaaren müssen bei ihrer Einfuhr nach Belgien 10 Proc., nach Holland 5 Proc., nach Russland 60 Proc., nach Nordamerika 35 Proc. vom Werthe, nach der Schweiz 3½ Frcs. (in nächster Zeit jedoch schon 20 Frcs.) pro 50 Kilo Brutto ohne Vergütung für

1) Der Zolltarif für Chemikalien etc., Berlin 1879, Jul. Springer p. 13.

Tara, nach Schweden 2 Oere per Skapftund an Zoll bezahlen. Nach Frankreich ist die Einfuhr seit Bestehen des Monopols ganz unmöglich geworden und haben die deutschen Zündwaarenfabrikanten hierdurch nicht nur ein grosses Absatzgebiet verloren, sondern auch durch den Anschluss Elsass-Lothringens an Deutschland die Concurrenz der Fabriken dieser beiden Länder, welche vordem den grössten Theil des Bedarfs in Frankreich deckten, auszuhalten. Aus allen diesen Ländern aber können Zündhölzer zollfrei nach Deutschland eingeführt werden. Wie bedeutend diese Einfuhr namentlich aus Schweden, Norwegen etc. ist, erhellt aus den nachstehenden, den amtlichen Registern entnommenen Zahlen. Die zollfreie Einfuhr betrug im Jahre 1877 dem Werthe nach:

in Bremen .	14,679	Mark
„ Hamburg .	3,853,250	„
„ Lübeck .	269,000	„
„ Stralsund .	19,740	„
in Summa	4,156,669	Mark

Ueber die Grösse der Einfuhr in den übrigen Hafenplätzen ist eine ziffermässige Angabe nicht zu erlangen, doch ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass diese Einfuhr jener der obigen vier Orte mindestens gleichkommt, so dass sich der Werth der Gesammteinfuhr pro Jahr auf circa 8,000,000 Mark stellt. Auch am Export nach aussereuropäischen Ländern kann sich, seitdem in Schweden die Zündwaaren-Industrie in so ungeheurer Ausdehnung betrieben wird, die deutsche nur mehr mit einem verschwindend kleinen Bruchtheil betheiligen, denn der Unterschied zwischen der Wasserfracht der skandinavischen Fabrikanten, gegen die Bahnfracht der meist tief im Inneren liegenden deutschen Fabriken ist so gross, dass es den letzteren kaum möglich ist, an den Hafenplätzen Hamburg, Bremen, Lübeck etc. mit jenen erfolgreich zu concurriren. Es sind jetzt in Deutschland 213 Zündwaarenfabriken sowie 97 Holzdraht- und Schachtelfabriken im Betriebe, ungerechnet die vielen Hunderte kleinerer gewerblicher Anlagen, die ohne eigentliche Fabrikeinrichtung sich mit der Herstellung von Holzdraht und Schachteln als „Hausindustrie" beschäftigen. Die Prosperität dieser Anlagen, welche Tausende von Arbeitern ernähren, hängt ab von dem jeweiligen Gange der Zündwaarenfabrikation, weshalb sie jetzt der grössten Noth ausgesetzt sind. Die Zündwaarenfabrikation, welche selbst mehr als 30,000 Arbeiter beschäftigt, ist durch die Fabrikationsbedingungen — billige Arbeitskräfte, billigen Holzbezug — an bestimmte Oertlichkeiten gebunden und darum in Gegenden situirt, die anderer Industrien baar, der Bevölkerung keine Gelegenheit zu anderweitigem Verdienst bieten. Von den 310 Zündwaaren-, Holzdraht- und Schachtelfabriken befinden sich

im Thüringer Walde . .	63
„ Glatzer Gebirge . .	36
„ sächs. Erzgebirge . .	12
„ bayer. Walde . . .	50
„ Odenwalde	14
am Harz	20

so dass nur $^1/_3$ aller Fabrikanten in besser situirten industriereichen Gegenden arbeiten. —



Register.

Abfallschwefelsäure 294.
Abfallstoffe 981.
Abtreiben des Bleies 160.
Acetylen 1218.
Aconitsäure 714.
Aethylgrün 1018.
Aetzalkalien 325. 366.
Aetzkali 366. 368.
Aetzkali neben Weinsäure 504.
Aetzkalk 664.
Aetznatron 325.
Ahornzucker 764.
Alaun 473.
Albumin 1093.
Aleurometer 680.
Alizarin 1063. 1071.
Alizarinblau 1073. 1084.
Alizarinorange 1072.
Alizarinproduktion 1070.
Alizarinsulfosäure 1075.
Alkannin 992.
Alkohol 492.
Alkoholgährung 805.
Alkoholometrie 822. 908.
Alkoholpräparate 493. 498.
Aluminium 1. 5.
Aluminiumbronze 4.
Aluminiumlegirungen 4.
Aluminiumpräparate 473.
Aluminsulfat 473.
Amalgamation 148.
Ameisensäure 473. 507.
Ameisensäureäther 493.
Amiantkohle 1226.
Amidoalizarin 1071.
Ammoniak 304.
Ammoniak aus Gichtgasen 357.
Ammoniak aus Koks 357.
Ammoniak aus Stickstoff 356.
Ammoniak, kohlens. 358.
Ammoniak, salpeters. 358.
Ammoniak, salzs. 358.
Ammoniak, schwefels. 355.
Ammoniakalaun 474.
Ammoniakregeneration 302.
Ammoniaksalze 354.
Ammoniaksoda 298. 331. 466.
Ammoniakwasser 302. 354.
Anilin 1007.
Anilinblau 1015. 1031.
Anilinfabrikation 1001.
Anilinfarben 1001. 1007.
Anilingrün 1017. 1018.
Anilinroth 1010.
Anilinschwarz 1025. 1086.
Anilinviolet 1015. 1031.
Anstrichfarben 93.
Anthracen 1059.
Anthracenblau 1069. 1073.
Anthracenfarben 1059. 1074. 1084.
Anthracenviolet 1080.
Anthrachinon 1060.
Anthrachinonsulfosäure 1059. 1062. 1065. 1073.
Anthrapurpurin 1077.
Anthrarufin 1076.
Antichlor 1104.
Antimon 255.
Arabinsäure 711.
Argentan 239.
Arsen 261.
Arsengelb 261.
Arsenikalien 261.
Arsenroth 261.
Asphalt 1135. 1136. 1150.
Aurin 1040. 1042. 1044.
Aveneïn 510.
Aventurin 545.
Azofarbstoffe 1027. 1028. 1030. 1050. 1056. 1082.

Backpulver 690. 694.
Balbachprocess 252.
Bananen 917.

Barcenium 8.
Barium, metall. 6.
Bariumchromat 487.
Bariumpräparate 482.
Bariumsulfat 483.
Baryt, schwefelsaur. 482.
Barytglasur 633.
Barytsalze 482.
Barytweiss 1107.
Barytverfahren der Elution 745. 747.
Bauxit 473. 601.
Benzaurin 1049.
Benzin 1192.
Benzodichlorid 1031.
Benzoësäure 499. 501.
Benzotrichlorid 499. 1009. 1049.
Benzylblau 1016.
Berlinerblau 473.
Bernstein 1132.
Bessemerbirne 118.
Bessemergase 132.
Bessemerofen 118.
Bessemerprocess 120. 121.
Bessemerstahl 19. 118. 146.
Bier 834.
Bieranalysen 862. 865.
Bierbereitung 834.
Bierhefe 801.
Bierpressionen 869.
Biertarif 870.
Bierwürze 854.
Biscuit de gluten 693.
Bittermandelöl 1018.
Bittermandelölgrün 448.
Bitumen 1134.
Blanc fixe 482.
Blanchard'sche Flüssigkeit 828.
Blechabfälle 249.
Blechglühofen 113.
Blei 249.
Bleianalysen 254.
Bleichen 1095.
Bleipräparate 484.
Bleitetrachlorid 484.
Bleiweiss 484. 509.
Blutlaugensalz 471.
Bologner Fläschchen 559.
Boracit 351.
Borsäure 351.
Bourrelet 101.
Brainspulver 423.
Branntweinbrennerei 871.
Branntweinsteuer 923.
Brauerpech 1131.
Braunkohle 1226.
Braunkohlentheer 1002.
Braunkohlentheeröl 1002.
Braunstein, künstl. 329.
Brechweinstein 1091.
Bredberg's Process 214.
Brennapparate 908. 909.
Brennerei 871.
Brennstoffe 1226.
Briquettefabrikation 1229. 1232.
Brisanzmesser 417.
Brotbereitung 691.
Brom 331.
Bromproduktion 334.
Bronze 189.
Bronze, antike 190. 191.
Brücknerofen 149.
Brüniren 89.
Butter 944.
Butter, künstl. 951.
Butteranalyse 944.
Butterprobe 944. 947. 950.
Buttersalz 378.
Buttersäure 507.

Calciumphosphat 338. 340.
Caliaturholz 990.
Campher 422.
Carbazol 1060. 1069.
Carbolsäure 1036.
Carbonisiren 633. 982.
Carbüriren 1213.
Carminaphta 1055.
Carnallit 375.
Carnallitgase 375.
Celloïdin 420.
Celluloïd 1110.
Cellulose 1099.
Cellulosegährung 817.
Cement 643.
Cementkupfer 153.
Cementmörtel 648.
Cementofen 647.
Cementprüfung 647. 655. 656. 658.
Cementstahl 135.
Cementstatistik 661.
Centrifugen 739. 740. 940.
Cer-Anilinschwarz 1020.
Ceresin 1168.
Chem. Fabrikindustrie 268.
Chem. Präparate 353.
Chenotprocess 109.
Chinasäure 508.
Chinolin 1079.
Chlor 325.
Chloraluminium 474.
Chlorbenzyl 1009.
Chlorcalcium 484.
Chlorhydrat 325.
Chlorkalium 369.
Chlorkalk 326.
Chlormethyl 498.

Chloroform 493.
Chlorsilber 161.
Chlorzink 491.
Chrom 254.
Chromalaun 489.
Chromate 486.
Chromchlorür 489.
Chromgrün 487.
Chromleder 1121.
Chromoxyd 485.
Chrompräparate 485. 1061.
Chromsäureregeneration 1061.
Chromschwarz 1081.
Chromstahl 135. 137.
Chrysazin 1076.
Chrysoïdine 1028.
Classification der Thonwaaren 581.
Collagen 845.
Collodiumwolle 396. 420.
Collographie 1099.
Colophonium 1130.
Concentrationsstein 221.
Condensirte Milch 942.
Conservesalz 960.
Conservirung des Bieres 861. 870.
Conservirung der Butter 944.
Conserviren der Cadaver 961.
Conservirung des Fleisches 959.
Conservirung der Gemüse 960.
Conservirung des Holzes 1156.
Conserviren des Hopfens 835.
Conservirung der Milch 938.
Conservirung des Weines 827.
Convertermasse 637.
Copallack 1137.
Copirpapier 1110.
Copirstifte 1098.
Copirtinte 1110.
Corallin 1043.
Cyan 471.
Cyan aus Leuchtgas 1216.
Cyankalium 471. 472.
Cyankalium als Hohofenprodukt 28. 44.
Cyanmethyl 999.
Cyannatrium in der Rohsoda 309. 316. 319.

Dachsteinglasur 636.
Dämpfapparate 888.
Decipium 7.
Dermatiose 691.
Desinfektion 477. 971.
Destillirapparate 910. 914.
Dextrin 681.
Diastase 684. 872. 873.
Diazofarben 1027. 1050. 1082.
Dickmaische 843.
Diffusion 721.
Dochte 1195.
Drahtglühofen 115.
Düngerphosphate 342.
Dynamit 411. 412. 414. 416. 423.

Ebullioskop 859.
Eigelbsurrogat 1127.
Eikosylen 1168.
Eis 971.
Eisbereitung 971.
Eisen 15.
Eisen, schmiedbares 141.
Eisenanalysen 18.
Eisenbahnschwellen aus Schlacke 101.
Eisenerze 17.
Eisenfarben 481.
Eisengiesserei 71. 104. 141.
Eisenleder 1118.
Eisenmennige 93.
Eisenoxydbildung auf Eisen 96.
Eisenpräparate 481.
Eisenproduktion 144.
Eisenschwamm 109.
Eisenvitriol 481.
Eiweiss 1093.
Elektrisches Licht 1003. 1199.
Elfenbeinimitation 1153.
Elution 701. 742. 747.
Elutionslauge 761. 916.
Email auf Eisen 97. 98.
Emailfarbe 98.
Emailglasur 632.
Emailofen 98.
Emailliren 90.
Entrahmen der Milch 940.
Entphosphorn des Bessemerstahls 48. 54. 60. 71.
Entphosphorn des Eisens 45. 54. 60. 65. 68. 71. 102.
Entphosphorn der Eisenerze 44. 102.
Entsilberung des Werkbleies 160. 250.
Eosin 1019.
Erdfarben 478.
Essig 925.
Essigfabrikation 925. 928. 929.
Essigpilze 925. 928.
Essigprüfung 932.
Essigsäure 931.
Etagendarre 842.
Eupittonsäure 1077.
Explosion in Gruben 1232.
Explosive Körper 390. 521.

Fabrikwässer 973.
Façonguss 144.
Farbstoffe 989.
Färberei 989.
Färbung der Thone 600.

Faser, vulkanisirte 1103.
Feinkorneisen 111.
Ferrochrom 137.
Ferrocyankalium 363. 473.
Ferromangan 136. 351.
Fette 1159.
Fettindustrie 1159.
Feuergase 627.
Feuerlöschmittel 424.
Feuervergoldung 190.
Feuerungen 1240.
Filterpresse 741.
Firniss 1129. 1137.
Fischleim 1127.
Flaschenglas 542.
Fleisch 958.
Fleischconserve 958.
Fliesen 633.
Flintglas 538.
Flusseisen 107.
Formguss 673.
Frischen des Eisens 103.
Froschlaich 710.
Fuchsin 1010. 1011.
Fuselöl 917. 1218.

Gährung 801. 908.
Gährungsgewerbe 801.
Galactin 935.
Gallisiren 821.
Gallium 9.
Galliumlegirungen 9.
Galvanisiren des Eisens 88.
Galvanoplastik 208.
Galvanotechnik 208.
Ganister 62.
Garnkirksteine 21.
Garouille 1114.
Gas 1201.
Gasanalyse 1224.
Gasanzünder 1223.
Gasbeleuchtung 1201.
Gasbürette 1237.
Gascirculirofen 622.
Gase aus Carnallit 375.
Gase im Stahl 130.
Gasexplosion 1232.
Gasfänge 33.
Gasheizung 113. 234. 625. 629.
Gasofen 108. 113. 234. 611. 615. 624.
Gasöl 1201.
Gaspuddelofen 108.
Gasringofen 611. 626.
Gasuhren 1219.
Gaswasser 354.
Gebläsewind der Hohöfen 34.
Gelatine 1127.
Gelbbeeren 991.
Generatoren 1245.
Gerberei 1114.
Gerbstoff 1116.
Gerbstoffbestimmung 1118.
Gerste 835.
Gerstenextraktzucker 689.
Gespinnstfasern 982.
Gicht, verschlossene 33.
Gigot's Reibe 716.
Glanzstärke 1094.
Glas 523.
Glas, hartes 556.
Glasdecoration 545.
Glasdochte 544.
Glasfabrikation 523.
Glasindustrie 523.
Glasiren 631.
Glaskühlofen 524.
Glasschmelzofen 523.
Glasspiegel 547.
Glasthränen 558.
Glasur 631.
Glasvergoldung 545.
Glasversilberung 545.
Glaswolle 826.
Glockenspeise 189.
Glutin 845. 1091.
Glycereïne 1038.
Glycerin 729.
Glycerinkitt 1149.
Glykose 768.
Gold 167.
Goldlegirungen 172.
Goldscheidung 167. 172.
Goldproduktion 173.
Graphitöl 1139.
Graphittiegel 641.
Grubenlampen 1196.
Gummi, arab. 1093.
Gummi, mineral. 1093.
Gussstahl 119. 137.
Gyps 663.
Gypsabgüsse 666.
Gypsbrennofen 665.

Haematoxylin 991.
Hargreaves-Process 308.
Hartglas 556. 558. 575.
Hartgummi 1151.
Härten des Glases 556.
Härten des Stahls 140.
Harzleimung 1106.
Harzöl 1133.
Hausenblase 1127.
Hefe 801. 897. 920.
Hehner's Butterprobe 944.
Heizung 1240.
Hektographie 1099.

Helvetiagrün 1017.
Hemicollin 845.
Hippursäure 508.
Hohofen 19. 32. 35.
Hohofen mit Gasfeuerung 32.
Hohofengase 20.
Hollway's Process 151.
Holz 1155. 1226.
Holzbeize 1157.
Holzconservation 1155.
Holzessig 931.
Holzgeist 495.
Holzstoff 1101.
Holzsurrogat 1156.
Honig 769.
Hopfen 835.
Hunt-Douglas-Process 176.
Hüttenkunde 1.
Hüttenrauch 219.
Hydrocellulose 419. 1099.
Hydrochinon 1039.
Hydrotimetrie 777.
Hygiene, gewerbliche 971.

Japantalg 1160.
Jod 331.
Jodkalium 334.
Jodproduktion 337.
Indican 995.
Indig 993. 996.
Indol 996.
Infusorienerde 412.
Inulinbrot 694.
Invertzucker 766.
Iridium 262.
Isatin 997.
Jute 1095.

Kadmium 249.
Kaffee 963.
Kainit 374.
Kaiserblumenblau 1079.
Kali 360.
Kalisalze 360.
Kaliumcarbonat 360.
Kaliumchlorat 377.
Kaliumnitrit 388.
Kaliumsulfat 374.
Kaliultramarin 465.
Kalk 644.
Kalk, hydraul. 645.
Kalkbrennen 644. 665.
Kalkofen 644.
Kälteerzeugung 971.
Kampher 404.
Kandiszucker 765.
Kaolin 588.
Kartoffeln 682.
Kartoffelprober 682.
Kartoffelwage 682.
Käse 957.
Kautschuk 1150.
Kautschuköl 1152.
Keimapparat 841.
Kelp 332.
Keramik 581.
Kesselstein 967.
Kiesabbrände 273.
Kieselfluorwasserstoffsäure 726. 755.
Kieselguhr 413.
Kieserit 375.
Kirchhoferde 973.
Kitt 1148. 1149.
Kleberbrot 691.
Knapp's Eisengerberei 1118.
Knochenkohle 785.
Knochenkohlesurrogat 798.
Knochenbrennofen 788.
Knochenglühcylinder 785. 795.
Kobalt 237.
Kobaltguss, walzbarer 237.
Kochsalz 377.
Kohlenbenzin 1193.
Kohlensteine 1228. 1231.
Kohlennaphta 1193.
Koks 357.
Koksgeneratoren 1243.
Koksofen 1231.
Krappfarbstoffe 1074.
Kresol 1037. 1039.
Krystallglas 538.
Kühlapparate 850. 853.
Kunstbutter 950.
Kupfer 174.
Kupferanalysen 184.
Kupferchlorür 491.
Kupfergewinnung, hydrometallurg. 174. 175.
Kupferlegirungen 184.
Kupfermangan 192.
Kupferpräparate 491.
Kupferraffiniren 177. 183.
Kupfervitriol 491.
Kupolofen 71. 76.

Lactochrom 935.
Lactoskop 938.
Lakmussurrogat 1036.
Lametta 192.
Lampen 1194.
Lampendochte 1195.
Lebensmittelfälschung 979.
Leblancpotasche 360.
Leblancsoda 305.
Leder 1114.
Leder, chromgares 1122.

Leder, eisengares 1120.
Leder, künstl. 1124.
Legirungen 184. 194.
Lehm 598.
Leimen des Papieres 1106.
Leimfabrikation 1127.
Leuchtstoffe 1158.
Leukaurin 1047.
Lignose 417.
Literatur 71. 208. 209. 249. 265. 297. 338. 380. 426. 517. 580. 676. 695. 800. 818. 833. 870. 924. 957. 976. 977. 1097. 1113. 1127. 1150. 1193. 1201. 1224. 1232. 1266.
Lithofracteur 423.
Lithograph. Steine 674.
Lithopon 482.
Löthen 195.
Löthkolben 195.
Luftgas 1216.

Magnesiacement 671.
Magnesium 6. 237.
Maischapparate 850. 881. 883. 885. 893. 896.
Maiszucker 765.
Malachitgrün 1018. 1084.
Maltin 871.
Maltose 848.
Malz 834. 847.
Malztreber 841.
Mangan 13.
Manganbronze 14.
Mangankupfer 13.
Manganlegirungen 13.
Manganoxyde 327. 329.
Mangansuperoxyd 329.
Mannit 509.
Manoury-Process 753.
Marmor, künstl. 672.
Martinstahl 138.
Meerzwiebel 681.
Mehl 679.
Mehlexplosionen 679.
Mehlpräparate 679.
Mehlprüfung 679.
Melasse 742.
Melassekalk 757. 759.
Melassengährung 897. 908.
Melassenschlempe 357.
Melis 741.
Metaline 1146.
Metalle 1.
Metallflächen, decorirte 195.
Metalllegirungen 184. 194.
Metallurgie 1.
Metallurg. Literatur 266.
Methylalkohol 494.

Methylamin 496.
Methylanilin 1008. 1019.
Methylaurin 1048.
Methylchlorür 1009.
Methylpyrogallussäure 1077.
Methylviolet 1014.
Milch 933.
Milchanalyse 935.
Milchglas 542.
Milchprüfung 937.
Milchsäure 509.
Mineralleder 1121.
Mineralöl 1146. 1168.
Mineralpotasche 368.
Mineralwachs 1167.
Moirirtes Blech 195.
Molken 942.
Möhringsöl 1185.
Mörtel, hydraul. 656.
Mörtelprüfung 658.
Mosandrium 12.
Mottenvertilgen 298.
Muffel 636.

Naphtalinfarben 1055. 1057.
Naphtol 1055. 1058.
Naphtolfarben 1056.
Naphtopikrinsäure 1055.
Natriumbicarbonat 309.
Natriumcarbonat nach Leblanc 305.
Natriumcarbonat nach Solvay 298.
Natriumphosphat 338.
Natriumsulfat 305. 309.
Natron, kohlens. 298. 305.
Natron, phosphors. 338.
Natron, schwefels. 305.
Natron, zweifach-kohlens. 309.
Neusilber 238.
Nickel 209. 214.
Nickelerze 209. 239.
Nickelkupfer 232.
Nickellegirungen 211.
Nickelöfen 233.
Nickelproduktion 239.
Nickelsau 222. 226.
Nickelspeise 211.
Nickelstein 218.
Nicotin 510.
Nigranilin 1025.
Nigrosin 1021.
Nitrifikation 387.
Nitrile 497.
Nitroalizarin 1071.
Nitrocellulose 392. 420.
Nitroglauberit 386.
Nitroglycerin 406. 408.
Nitro-Hydrocellulose 419.
Nitroleïn 421.

Nitromannit 423.
Nitrometer 294.
Nitrosylschwefelsäure 289.
Nitrotoluol 1012.
Norwegium 6.

Ocker 481.
Oefen 1240.
Oelsäuremesser 1146.
Oenocyanin 827.
Oleo-Margarin 953.
Optisches Glas 542.
Orange 833.
Orcin 1053. 1054.
Osmose 701. 761.
Oxalsäure 508.
Ozokerine 1167.
Ozokerit 209. 1167.

Paeonin 1040.
Paleïn 418.
Palmenwein 829.
Palmenzucker 765.
Papier 1099.
Paraffin 1162.
Paraleukanilin 1009.
Patchoulicampher 510.
Patina 190.
Pattinson's Process 160.
Pentathionsäure 280. 295. 296.
Peptone 843.
Pergamentpapier 762. 1103.
Permanentweiss 1108.
Petroleum 1233.
Petroleumbenzin 1192.
Petroleumbrenner 1234.
Petroleumgas 1203.
Petroleumprüfung 1171. 1184.
Phenol 1036.
Phenolfarben 1036. 1038. 1053.
Phenolglycereïn 1038.
Phenolith 1036.
Phenylendiamin 1037.
Philippium 10.
Phloroglucin 1052.
Phosphate 339.
Phosphor 338.
Phosphorbestimmung 15.
Phosphorbronze 184. 189.
Phosphorkupfer 178.
Phosphormetalle 189.
Phosphorstahl 135.
Phosphorzinn 187.
Photometer 1225.
Photometrie 1225.
Phtalsäure 509.
Phytodermatiose 689.
Phytoleukomin 689.
Pilée 741.
Pittakall 1077.
Plasticität der Thone 595.
Platin 262.
Platin-Iridium 262.
Platinlegirungen 262.
Platinmetalle 262.
Platinprobe 263.
Pökeln 958.
Portlandcement 643. 652.
Potasche 360.
Poudre Verrier 829.
Poudrette 981.
Präserviren von Fleisch 959.
Preisfragen 144. 184. 1155.
Presshefe 918.
Presskohlensteine 1229.
Prüfung von Schmierölen 1139.
Puddeln 103.
Puddelöfen 103. 107.
Puddelöfen, mechan. 106. 108.
Pulver 421.
Pumpen 307.
Purpur 989.
Purpurin 1079.
Pyritabbrände 111. 273.
Pyrite 119. 271.
Pyrite, zum Bessemerprocess 119.
Pyrogallol 1038.
Pyrometer 356. 1235.
Pyropissit 1164.
Pyroxylin 390.

Quebracho 1114.
Quecksilber 263.
Quecksilbergewinnung 263.
Quecksilberjodid 492.
Quecksilberofen 263.
Quecksilberpräparate 492.
Quercetin 992.
Quercitrin 992.

Rauchgase 1239.
Rauchverbrennung 1257.
Rauschgold 193.
Regenerativfeuerung 1248.
Reifen der Früchte 830.
Resorcin 1052.
Resorcinfarben 1050.
Rhodanammon 471. 1090.
Ringofen 615. 621.
Roggen 918.
Roggenbiscuits 695.
Roheisen 15.
Roheisen, hochsilicirtes 40.
Rohrzucker 762.
Rosanilin 1010.

Rosaurin 1043.
Rosolsäure 1043.
Rosten des Eisens 85. 96.
Röstofen 154.
Rozan's Process 160.
Rübengummi 710. 711.
Rübenmelasse 762.
Rübenpresse 719.
Rübenzucker 695.
Rübenzuckerproduktion 695.

Saccharifikation der Stärke 872. 800.
Saccharimetrie 770. 861.
Safranin 1036.
Salicylsäure 506. 507. 861.
Salinenwesen 377.
Salmiak 357. 734.
Salpeter 380.
Salpeterausfuhr 387.
Salpeterbildung 387.
Salpeterlager 380.
Salpetersäure 287. 345.
Salpetersäureverlust in der Schwefelsäurefabrikation 290. 291.
Salpetrige Säure 287.
Salz 377.
Salzlager 378.
Salzproduktion 379.
Salzsäure 329.
Samarium 8.
Sandelholz 989.
Sanitas 1130.
Saturationsschlamm 733.
Sauerstoffgas 351.
Saure Gase 295.
Scandium 9.
Schaumwein 829.
Scheibler's Auslaugeapparat 784.
Scheibler's Zuckerbestimmung 783.
Scheideschlamm 733.
Schiefer, künstl. 1147.
Schiessbaumwolle 390. 398. 418.
Schiesspulver 421.
Schlacken 99. 101.
Schlackenwolle 99. 100.
Schlagende Wetter 1198.
Schmiedbares Eisen 101.
Schmieröle 1135. 1137. 1139. 1150.
Schnellgerberei 1121.
Schnitzelmesser 717.
Schnitzelpresse 719.
Schönit 372.
Schwärze 734.
Schwefel 268. 339.
Schwefel aus Sodarückständen 274.
Schwefel, regenerirt. 273. 274.
Schwefelantimon 261.
Schwefelarsen 261.
Schwefelkies 271. 273.
Schwefelkohlenstoff 272. 297. 338. 425. 999.
Schwefelkohlenstofflampe 1199.
Schwefelmagnesium 274.
Schwefelnatriumkohlensäureverfahren 322.
Schwefelproduktion 284.
Schwefelregeneration 273. 274.
Schwefelsäure 284. 296.
Schwefelsäure, rauchende 287.
Schwefelsäureanhydrid 285.
Schweflige Säure 424.
Schweissen 106. 183.
Schweissofen 108.
Schwerspathglas 543.
Seide 987.
Seide, Bleichen derselben 987.
Seidenproduktion 988.
Seife 510.
Seifenfabrikation 511.
Seifenprüfung 512.
Selbstentzündung der Seide 1096.
Semiglutin 845.
Sicherheitslampe 1197.
Sicherheitszünder 425.
Siedepfanne 379.
Siemensofen 138.
Siemensstahl 138.
Silber 147. 159. 160. 172.
Silberproduktion 173. 174.
Silberpulver 165.
Silberreduktion 161.
Silberschwamm 167.
Silber-Ultramarin 466.
Silbertitrirung 166. 167.
Siliciumeisen 42.
Sinistrin 681.
Soda 298. 305.
Sodafabrikation 298. 305. 322.
Sodahandel 321.
Sodaproduktion 325.
Sodarückstände 320.
Solvayprocess 299. 303.
Solvaysoda 300. 303.
Sorghumzucker 764.
Spaltpilze 816.
Speisesalz 378.
Spiegeleisen 43. 76.
Spiegelfabrikation 547.
Spiegelglas 535. 543.
Spiritusbereitung 871.
Spodium 785.
Spratzen des Silbers 160.
Sprenggelatine 422.
Sprenggummi 422.
Sprengmittel 422.
Sprengöl 423.

Sprengtechnik 422.
Stabeisen 101.
Stahl 18. 116. 139.
Stahlabfälle 120.
Stahlanalysen 18.
Stahlguss 141.
Stahlproduktion 145.
Stärke 682. 684. 686.
Stärke aus Kartoffeln 682. 686. 880.
Stärkebestimmung 682.
Stärkezucker 769.
Stärkezuckerproduktion 770.
Stassfurter Industrie 373.
Stearinkerzen 1159.
Stearinsäure 1159.
Steffen-Process 750. 753.
Steine, künstl. 670. 671.
Steingut 601.
Steinkohle 1226.
Steinkohlenschiefer 600.
Steinkohlentheer 997.
Stereochromie 676.
Stetefeldtofen 149. 155.
Stickoxydul 345. 351.
Stickoxydulwasser 350.
Strontianverfahren d. Elution 745. 747.
Strontiumcarbonat 483.
Stuckmarmor 669.
Styphninsäure 1053.
Substitutionsverfahren 750.
Sulfat 305.
Sulfatofen von Jones und Walsh 306.
Sulfocarbonate 298.
Sulfocyankalium 1091.
Sulfocyanverbindungen 1090.

Tabak 966.
Tabakproduktion 966.
Tafelbouillon 1129.
Tafelglascomposition 543.
Talg 1159.
Tannin 1116.
Tanninbestimmung 1118.
Terpentinöl 1129.
Terpentinölwasser 1130.
Terracotten 629.
Thallen 1187.
Thao 1093.
Thee 963.
Theobromin 509.
Theer 997.
Theerfarben 997.
Thomas-Gilchrist-Process 45. 58. 60. 637.
Thonerde 323. 340.
Thonerde zur Zuckerfabrikation 474. 722. 725. 726.
Thonerdepräparate 474. 722.
Thonindustrie 581.
Tinte 1097.
Tintenstifte 1098.
Tolanchlorid 1013.
Toluidin 1011. 1025.
Toluylenblau 1017.
Topinambur 681.
Torf 1226.
Traubenkrankheit 820.
Tricarballylsäure 714.
Trimethylamin 367. 496.
Trinitroorcin 1054.
Trinitroresorcin 1053.
Trockenofen 604.
Tropäoline 1029. 1083.
Türkischroth 1087. 1088.
Türkischrothöl 1087. 1089.

Ultramarinblau 426. 442. 448. 453.
Ultramarinfabrikation 426.
Ultramaringelb 436. 463.
Ultramaringrün 443.
Ultramarin, natürl. 459.
Ultramarin, organ. 464.
Ultramarinproduktion 470.
Ultramarinroth 435. 463.
Ultramarin, verzuckertes 469.
Ultramarinviolet 435.
Ultramarinweiss 439.
Umbra 481.
Untersalpetersäure 287.
Uralium 263.

Vacuumpfannen 734. 736.
Valvolinöl 1141.
Vanadinchlorid 1011.
Vanadins. Ammoniak 1025.
Vanadinschwarz 1083.
Varek 333.
Vaseline 1167.
Verbleien 98.
Vergolden des Glases 545.
Verkobalten 208.
Vermeil 545.
Vernickeln 208.
Verseifung 1158.
Versilbern des Glases 545.
Vert acide 1018.
Verzinnen 189.
Virginia 1167.
Viscosimeter 859.
Volhard's Silbertitrirung 16. 166. 167.
Vorlauf 916.

Wachs 1161.
Wachsprüfung 1161.
Waffenöl 1139.
Wagenlack 1137.

Wandmalerei 675.
Wandtafelüberzug 1147.
Waschmittel 512.
Washoeprocess 151.
Wasser 967.
Wasserdichte Stoffe 1157.
Wasserfarben 974.
Wassergas 1204. 1211.
Wasserglas 545. 638.
Wasserstoffgas 351.
Wein 820.
Weinanalysen 820. 821.
Weinbereitung 820.
Weinhefe 505. 830.
Weinrückstände 917.
Weinsäure 502. 506.
Weinstein 505.
Weldon-Schlamm 327.
Weldonprocess 327.
Wetter, schlagende 1282.
Widerstandsfähigkeit des Glases 530.
Wolframsaures Natron 1091.
Wolle 982. 985.
Wollabfallwässer 357. 980.
Wollfett 986.
Würste 961.

Zahnkitt 193. 1148.
Zeichenstifte 1098.
Zeugdruck 1096.
Zeugdruckwalzen 1096.
Ziegel, basische 50. 51. 637.
Ziegel, feuerfeste 637.
Ziegelmaschine 603.
Ziegelmaterial 587.
Ziegelofen 605. 607. 610.
Ziegelpresse 603.
Ziegelsteine 603.
Zink 239.
Zinkblende 245.
Zinkchlorür 490.
Zinkfarben 490.
Zinkhüttenindustrie 239.
Zinknitrat in der Zuckerraffination 727.
Zinkofen 239. 243. 246.
Zinkoxyd 489.
Zinkpräparate 489.
Zinkproduktion 248.
Zinkstaub 248.
Zinkvitriol 489.
Zinkweiss 489.
Zinn 249.
Zinn-Blei-Legirungen 196.
Zinngewinnung aus Blechabfällen 249.
Zucker 695.
Zucker aus Melasse 747. 755.
Zuckerbestimmung 770. 775. 783. 784.
Zuckerproduktion 695.
Zuckerraffinerien 708.
Zuckerrohr 762.
Zuckerrübe 710.
Zugmesser 629. 1237.
Zündhölzchen 1268.
Zündrequisiten 1268.
Zündvorrichtung für Gasflammen 1223.
Zwölfkammer-Ringofen 613.

Leipzig, Walter Wigand's Buchdruckerei.



